Über
kolloidale Lithium- Rubidium- und Caesium-Halogenide.
(Organosole und Gele).

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Wilhelm Pröls

Apotheker und approb. Nahrungsmittelchemiker aus München.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. Juni 1910.

Erlangen 1910.

Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

5

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Prof. Dr. C. Paal.

Dekan: Herr Geheimrat Prof. Dr. Luchs.

Dem Andenken

meiner lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

I. Theoretischer Teil.

Als der englische Forscher Thomas Graham im Jahre 1861 in den Philosophical Transactions of the Royal Society eine Schrift »Liquid diffusion applied to analysis«[1]) veröffentlichte, dachte damals wohl noch niemand daran, dass sich hieraus allmählig ein ganz neuer Zweig der chemischen Wissenschaft, die Kolloidchemie, bilden würde. Durch ein reiches Material an Experimentalversuchen war es ihm gelungen, nachzuweisen, dass man gelöste Stoffe hinsichtlich ihres Verhaltens der tierischen Membran gegenüber in zwei grosse Gruppen teilen kann:

1. Solche, die mit messbarer Geschwindigkeit die tierische Membran passieren und fähig sind, Krystalle zu bilden und

2. solche, die die erstere Eigenschaft nur in ganz geringem Masse besitzen und nicht imstande sind, in den krystallinischen Zustand überzugehen.

Die ersteren Stoffe fasste der englische Forscher zusammen unter dem Namen der Krystalloide, die letzteren unter dem Namen Kolloide, wegen ihrer Ähnlichkeit mit der Leimsubstanz.

Die letzteren Stoffe waren es, die Graham besonders studierte und er fand noch verschiedene an-

---

1) Siehe Liebigs Annal. d. Chem. 121, 1—77.

dere Eigentümlichkeiten bei der Gruppe der Kolloide. Es zeigte sich, dass das Wasser, mit dem allein anfangs als Lösungsmittel gearbeitet wurde, unter gewissen Bedingungen auch durch organische Flüssigkeiten wie Alkohol, Benzol, Aether, Glyzerin ersetzt werden könne. Alle Lösungen, gleichviel mit welchem Medium angestellt, zeigten im auffallenden Licht eine Opalescenz, während sie im durchfallenden Lichte klar waren. Ausserdem stellte bereits Graham fest, dass das Aequivalentgewicht kolloider Substanzen ein ausnahmsweise grosses ist. Die löslichen resp. gelösten Kolloidsubstanzen liessen sich aber auch — z. B. durch Zugabe eines Elektrolyten — in einen unlöslichen gallertartigen Zustand überführen und deshalb teilte schon Graham die Kolloide je nach ihrem Löslichkeitsvermögen in Sole und Gele; die wässerigen Kolloide in Hydrosole und Hydrogele, die alkoholischen in Alkoholosole und Alkohologele usw.

Dieses neue Gebiet, zu dem Graham den Weg gezeigt, wurde nun auch von anderen Forschern nach den verschiedensten Richtungen studiert.

Bei allen kolloidalen Lösungen hat man es nach der heutigen Ansicht nicht mit echten Lösungen, sondern mit sogenannten Pseudolösungen zu tun, in denen die einzelnen Teilchen so fein suspendiert sind, dass man sie nur mit geeigneten optischen Hilfsmitteln und Apparaten sichtbar machen kann. Diese Ansicht von der Suspension kleinster Teilchen in Flüssigkeiten wurde bereits in den 30er Jahren des vorigen Jahrhunderts von Berzelius[1]) vertreten, der das Hydro-

1) Berzelius »Lärebok i kemien« 5. Aufl. Übers. von Wöhler Band II. 269.

sol des Schwefelarsens folgendermassen definiert: »Die Lösung des Schwefelarsens ist nur eine Suspension durchsichtiger Teile.« 1857 erklärte Faraday[1]) das Goldhydrosol, das er durch Reduktion einer Goldchloridlösung mit gelbem Phosphor erhalten, als Suspension feinster Goldteilchen. Um die Hypothese der Pseudolösung zu stützen, wandten H. Piston und S. E. Linder[2]) die optischen Versuche Tyndalls[3]) auf kolloide Lösungen an und sie konnten das Tyndall'sche Phänomen bei den kolloidalen Lösungen von Ferrihydroxyd, Aluminiumhydroxyd und Kieselsäure sowie auch bei einer Lösung von Stärke, Zellulose und Congorot konstatieren.

Allerdings liess die allzugrosse Empfindlichkeit des Tyndallphänomens sehr bald Zweifel aufkommen, ob durch dasselbe wirklich die Heterogenität der Kolloidlösungen bewiesen sei. Namentlich waren es Lallemand[4]), J. L. Soret[5]), W. Spring[6]), Konowalow[7]) und Zsigmondy[8]), die in dem Tyndall'schen Versuch die Inhomogenität der kolloiden Lösungen noch nicht bewiesen sahen. Erst mit der Erfindung des Ultramikroskopes durch H. Siedentopf und R. Zsigmondy[9]) war es den Forschern

---

1) Phil. Mag. (4) **14** 401—417, 512—539 1857.

2) Journal. Chem. Soc. **61** 148—172 1892.

3) Cambridge Phil. Soc. Proc. 1896 II. 136—140; Proc. Roy. Soc. London **17** 223—233. 1869; Proc. Roy. Inst. **6**, 365—376 1871.

4) C. rend. **69** 189 1869.

5) C. rend. **69** 1192, 1869.

6) Bull. Acad. roy. Belg. (3) **37** 174—191 1899.

7) Annal. Phys. (4) **10** 360—392 1903.

8) Z. phys. Chem. **33** 63—73 1900.

9) Annal. Phys. (4) **10** 1—39 1903.

möglich, zu beweisen, dass Polarisation und Zerstreuung eines einfallenden Lichtkegels eine wesentliche Erscheinung kolloidaler Sole sind; durch das Ultramikroskop war die Möglichkeit gegeben, die ultramikroskopischen Teilchen sichtbar zu machen, ja sogar ihre Grösse bis zu einer Lineardimension von 5 $\mu\mu$ zu beobachten, während krystalloide Salzlösung optisch leer erscheinen.

Soweit die optischen Versuche; was die chemischen Versuche betrifft, so wurden dieselben nach den Arbeiten Grahams in den verschiedensten Richtungen weiter ausgebaut.

Im Lauf der Jahre gelang es, Hydrosole von Hydroxyden, Sulfiden, Phosphaten, Chromaten, Silikaten herzustellen, teilweise ohne, teilweise mit Anwendung von Schutzkolloiden. Bredig [1]) gelang es sogar, durch elektrische Kathodenzerstäubung von Metalldrähten z. B. Gold, Platin, Palladium, unter Wasser kolloidale Lösungen der betreffenden Metalle herzustellen.

All diesen Versuchen liefen, wenn auch in geringerer Anzahl, schon seit Graham andere Versuche parallel, die in organischen Lösungsmitteln eine kolloidale Lösung bezwecken sollten und auf die Darstellung von Organosolen und Organogelen hinausgingen. Nach Grahams Arbeiten über das Organosol der Kieselsäure war es E. A. Schneider,[2]) der sich mit der Darstellung von Organosolen befasste. Analog dem Verfahren, nach welchem Graham zu

1) Z. f. angew. Chem. 1898. 951—954; Z. f. Electr. 4 514—515, 1898; »Anorganische Fermente.« Leipzig 1901 (daselbst p. 22—24 die ältere Literatur über elektr. Zerstäubung.)

2) Berichte d. d. chem. Gesch. 25 1164.

seinem Organosol der Kieselsäure gekommen war, stellte er das Auroaurisulfid und das Silber als Organosole dar und zwar als Aethylalkosole. Ein weiteres Silberalkosol beschreibt J. C. Blacke in seiner Schrift: »Note on the Composition of Bredig's Silver Hydrosols[1]). Er beschreibt darin die Darstellung eines schwarzen Silberalkosols, das dadurch sich bildet, dass 2 Silberelektroden in Aethylalkohol tauchen und dann ein Strom von 110 Volt eingeschaltet wird. Es zerstäubt hierbei das metall. Silber und setzt sich mit dem Aethylalkohol zu Silberalkosol um.

Durch elektrische Kathodenzerstäubung gelang es dann auch dem schwedischen Gelehrten Th. Svedberg[2]) in organischen Lösungsmitteln wie Aethyläther, Isobutylalkohol usw. Metalle als Organosole darzustellen. Er stellte so das Organosol des Natriums, Kaliums, Lithiums, Rubidiums, Caesiums, Calciums, Strontiums, Baryums, Magnesiums, Zinks, Kupfers usw. her. Kolloidale Salze nach dieser Methode herzustellen, gelang Th. Svedberg nicht, da sich beim Zerstäuben die betreffenden Hydroxyde bilden; so gibt z. B. Kaliumpermanganat beim Zerstäuben kolloidales Manganhydrat. Eine weitere Arbeit über Organosole findet sich von B. Szillard[3]) im Journal de chimie Physique **5** 488—496 (1907). B. Szillard mischt frischgefülltes Thoriumhydrat mit Urannitratlösung, erhitzt das ganze bei mindestens 15 Atmos-

---

1) Amer. J. Science (4) **16** 431—432 (1903).

2) Berichte d. d. chem. Gesellsch. **38** 3616—3620, 1905; **39** 1705—1714, 1906; (**39** 1713, 1906).

3) Chemisches Zentralblatt (1907 Ia). Originalabhandl. Journ. de Chim. Physique **5** 488—496 (1907).

phären auf 200° und erhält dadurch bei genügender Konzentration neben einer klaren Flüssigkeit einen schweren roten Niederschlag. Dieser letztere löst sich in Aethylalkohol zu einem Alkohosol.

Zwei Jahre vor dieser Arbeit hatte A. Michael[1]) eine Arbeit publiziert: »Zur Kenntnis der Vorgänge bei den Synthesen' mit Natrium - Malonester und verwandten Verbindungen«. A. Michael hatte Chloressigester auf Natriummalonsäureester einwirken lassen, wobei er neben anderen Lösungsmitteln auch Benzol nahm. Eigentlich sollte wie bei andern Lösungsmitteln die Bildung des Aethenyltricarbonsäureesters unter Ausfällung von Kochsalz erfolgen; dem war aber nicht so. Er erhielt mit Benzol orange gefärbte Lösungen, die keinen Niederschlag wahrnehmen liessen und erst durch Zugabe von Methyl- oder Aethylalkohol, oder durch Spuren von Feuchtigkeit oder durch Erhitzen auf höhere Temperatur das Natriumchlorid wieder abschieden. A. Michael hielt das Reaktionsprodukt für ein stabiles Additionsprodukt des Aethenyltricarbonsäureesters mit Natriumchlorid, das in Benzol als einer indifferenten Flüssigkeit gelöst blieb. A. Michael hatte in der Beschreibung seines Reaktionsproduktes auch bereits ganz richtig bemerkt, dass die Benzolflüssigkeit, in der das Additionsprodukt des Aethenyltricarbonsäureesters gelöst sein sollte, im durchfallenden Lichte vollständig klar war, im auffallenden Lichte jedoch eine starke Opalescenz aufwies. Die letztere Eigenschaft wie auch der Umstand, dass in der Benzollösung keine krystallinische Abscheidung von Chlornatrium erfolgt war, brachte

1) Berichte d. d. chem. Gesellsch. 38, 3217 (1905).

C. Paal zu der Ansicht, dass man es hier nicht mit einem Additionsprodukt zu tun habe, sondern dass die Umsetzung zwischen Natriummalonsäureester und Chloressigester in der Weise vor sich ging, dass sich wohl der Aethenyltricarbonsäureester bildet, das Chlornatrium jedoch nicht sich addiert, sondern in kolloidaler Form in dem trockenen Benzol in Lösung bleibt. Dass seine Ansicht die richtige war, hat C. Paal in folgender Art bewiesen. In dem leichtflüchtigen Petroläther hatte C. Paal[1]) ein Mittel gefunden, das in der Benzolflüssigkeit einen amorphen flockigen Niederschlag hervorrief, welch letzterer sich dann in Benzol, bezw. in dem zuerst angewandten organischen Lösungsmittel mit den ursprünglichen Eigenschaften wieder löste. Dieser Niederschlag enthielt das ganze Kochsalz und zwar in einer Menge von 50—70%. Von einem Additionsprodukt konnte also nicht die Rede sein, denn dasselbe dürfte, falls ein Additionsprodukt vorläge, nicht mehr als 18% Natriumchlorid aufweisen nach der Gleichung:

$$H-C(COOC_2H_5)_2-Na + ClCH_2COOC_2H_5 = C_{11}H_{18}O_6ClCNa$$

C. Paal und G. Kühn[2]) gelang es auf diese Weise mit halogensubstituierten Verbindungen (Chloressigester, Chloraceton, Phenacylchlorid, Acetylchlorid, etc. bezw. den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen) und den Natriumderivaten des Malonsäureesters, Aethylmalonsäureesters und Acetondicarbon-

1) Berichte d. d. chem. Gesellsch. XXXIX, 1436 (1906.)

2) Berichte d. d. chem. Ges. XXXIX, 2859, 2863; XXXXI, 51.

säureesters in indifferenten organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Xylol, Aether, zu kolloidalen Halogenderivaten des Natriums zu kommen. Am besten liessen sich die Chloride herstellen, indem hier feste Sole bis zu 65% Chlornatrium konstatiert wurden. Die Versuche mit kolloidalem Jodnatrium waren am wenigsten von Erfolg begleitet, weil sich hier bereits eine sehr starke Neigung zur Gelbildung bemerkbar machte.

Ebenso wie das Natrium wurde auch das Kalium zu diesen Versuchen herangezogen. C. Paal[1]) und K. Zahn suchten nachzuweisen, ob es möglich wäre, unter den gleichen oder ähnlichen Bedingungen zu reversiblen Kaliumhalogeniden zu kommen. Die Erfolge waren besser wie beim Natrium. Erstens zeigten sich die kolloidalen Kaliumhalogenide in ihrer Form als Organosole sowohl in festem als auch in gelöstem Zustand bedeutend stabiler und ausserdem war auch der Kaliumgehalt bedeutend höher. Alle Organosole erwiesen sich als »Adsorptionsverbindungen« und zwar enthalten sie nach C. Paal »die Kalium- bezw. Natriumsalze von bei der Umsetzung entstandenen höhermolekularen organischen Säuren unbekannter Art, deren Bildung auf einen als Nebenreaktion auftretenden Kondensationsprozess zurückzuführen ist«. Während beim Natrium aus den organischen Lösungsmitteln feste Sole nur bis zu einem Gehalt von 65% hergestellt werden konnten, stieg der Prozentgehalt bei festen Chlorkaliumsolen bis zu 93,7%. Es war ja allerdings auch beim Natrium ein kolloidales Halogenid mit 95,6% konstatiert worden — es hatte

1) Berichte d. d. chem Gesellsch. 42, 277—300 (1909.)

sich bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumacetondicarbonsäureester gebildet — aber dieses Kolloid konnte nicht als Organosol gefasst werden, sondern ging in wenigen Sekunden in unlösliches Gel über.

Von den Alkalimetallen waren nun Lithium, Rubidium und Caesium noch nicht darauf hin untersucht, ob auch sie kolloidale Halogenderivate als Organosole resp. Gele lieferten. Auf Anregung von Herrn Prof. Paal stellte ich mir die Aufgabe, analog den Versuchen von C. Paal und G. Kühn und C. Paal und K. Zahn auch bei Lithium, Rubidium und Caesium zu kolloidalen Halogeniden zu kommen.

Was das Ergebnis der Untersuchungen betrifft, so ist dasselbe in verschiedener Weise interessant. Auf die gleiche Art zu kolloidalen Organosolen des Lithiums, Rubidiums und Caesiums zu kommen, wie sie C. Paal und G. Kühn beim Natrium und C. Paal und K. Zahn beim Kalium angewandt, musste gar bald aufgegeben werden.

Um mit dem Lithum zu beginnen, so musste in sehr vielen Fällen das metallische Lithium entweder zu Methylat umgesetzt werden oder man musste vom Acetat ausgehen, um den entsprechenden Ester zu erhalten, der dann mit einer organischen halogensubstituierten Verbindung eine Umsetzung in dem Sinne gab, dass Lithiumhalogenid in kolloidaler Form sich bilden konnte. Das Lithium zeigte sich von allen Alkalimetallen als das am wenigsten aktive Element, was ja auch seiner Stellung im periodischen System entspricht. So war eine direkte Herstellung von Lithiummalonsäure- oder -aethylmalonsäureester aus Lithium und dem betreffenden Ester selbst nach

stundenlangem Kochen nicht möglich. Ohne Schutzkolloide zu einem, wenn auch sehr labilen Organosol zu kommen, war nur in einem Fall möglich. Dieses Sol bildet sich durch Einwirkung von Chloressigester auf Lithiumaethylmalonsäureester. Alle anderen Versuche ohne Schutzkolloide lieferten sofort Gele. Durch Anwendung von Schutzkolloiden wurden dann bessere Erfolge erzielt. Lanolin und namentlich Colophonium hatten sich allein als geeignet erwiesen. Es wurden auf diese Weise sowohl Chloride wie auch Bromide als Organosole dargestellt. Mit Colophonium als Schutzkolloid gelang es aus Lithiummalonsäureester und Benzoylchlorid ein kolloidales reversibles Organosol herzustellen von 69,292 % LiCl-Gehalt. Sehr haltbar waren die Sole allerdings nicht, was seinen Grund eben darin hat, dass alle Lithiumhalogenide sehr hygroskopisch sind und infolgedessen schon die geringste Luftfeuchtigkeit ungünstig auf die Bildung resp. Erhaltung der Lithiumhalogensole einwirkt. Die Gele enthielten bis zu 82,06 % Li-halogenid.

Bessere Resultate wurden beim Rubidium erzielt. Schon ohne Anwendung von Schutzkolloiden und ohne vorher aus dem Rubidiummetall das Methylat herstellen zu müssen, um zum Rubidiumaethylmalonsäureester zu kommen, war es gelungen, allein aus dem Metall, Aethylmalonsäureester und Chloressigester unter geeigneten Bedingungen zu einem reversiblen wenn auch labilen 58,140 % RbCl enthaltenden Organosol zu gelangen. Noch besser gelangen andere Versuche, bei denen Lanolin und Colophonium als Schutzkolloide Anwendung fanden. So ergab ein Versuch aus Rubidiummalonsäureester mit Aethyl-

chlorid und 20 Vol. proz. Benzollanolin als Schutzkolloid einen Organosolgehalt von 95,728 % RbCl. Ein anderer Versuch, um noch einen zweiten herauszugreifen, zeigte beim Rubidium etwas sehr eigenartiges, was auch C. Paal und G. Kühn beim Natrium und C. Paal und K. Zahn beim Kalium bereits beobachtet hatten, nämlich das Auftreten eines flüssigen Geles von genau denselben typischen Eigenschaften, wie sie C. Paal und G. Kühn bei dem Natrium- und C. Paal und K. Zahn bei ihrem kolloidalen Kaliumhalogeniden beschrieben hatten. Das flüssige Gel war entstanden bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Rubidiumacetat mit 20 % Benzolcolophonium als Schutzkolloid.

Die besten Resultate erzielte ich bei den Versuchen, die darauf hinausgingen, kolloidale reversible Caesiumhalogenide darzustellen. Ohne Anwendung von Schutzkolloiden war allerdings nicht zum Ziele zu gelangen. In allen vorhergehenden Untersuchungen hatte es sich immer wieder gezeigt, dass bei der Darstellung von Organosolen, sowohl beim Lithium wie auch beim Rubidium, jede Anwesenheit von Alkoholen störend wirken kann. In den meisten Fällen war aber bis jetzt ein geringer Zusatz nicht zu umgehen, da die Reaktionscomponenten doch in Lösung sein mussten, oder durch nachträgliche Peptisation eine klare Lösung erreicht werden musste. So war resp. ist der Rubidiummalonsäureester in Benzol so unlöslich, dass er aus einer alkoholischen Lösung durch Benzol rein gefällt werden kann. Ganz anders liegen dagegen die Verhältnisse beim Caesium; hier zeigt es sich, dass Caesiummalon- und aethylmalon-

säureester in Benzol klar und leicht löslich sind. Auf diese Art konnte hier ohne jedwede Spur von Alkohol gearbeitet werden und die im Verhältnis zu den Lithium- und Rubidiumhalogeniden viel beständigeren kolloidalen Adsorptionsverbindungen der Caesiumhalogenide enthielten bei Anwendung von Schutzkolloiden zwischen 70 und 99 % Caesiumhalogenid.

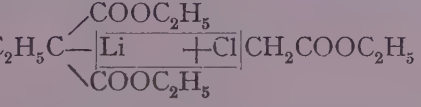
Die Darstellungs-Methoden und die Eigenschaften der in den einzelnen Versuchen erhaltenen Kolloide sind im experimentellen Teile näher beschrieben.

Experimenteller Teil.

I. Über kolloidale Lithiumhalogenide.

(Organosole und Organogele).
Kolloidales Lithiumchlorid.

Lithiumaethylmalonsäureester und Chloressigester.



Analog der Methode, wie sie zum Teil in Gemeinschaft mit C. Paal, G. Kühn [1]) bei den Natriumhalogeniden und mit K. Zahn [2]) bei den Kaliumhalogeniden angewandt, versuchte ich zu einem kolloidalen Lithiumchlorid zu gelangen. 5 gr. Aethylmalonsäureester wurden in 30 gr. über Natrium getrocknetem Benzol gelöst und dieser Lösung die aequimolekulare Menge Lithiummetall, 0,22 gr, beigegeben. Da es infolge der Härte des Metalls nicht möglich war, dasselbe in Drahtform zu bringen, so wurde dasselbe der Flüssigkeit in kleinen Stückchen beigegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nun am Rückflusskühler, der oben mit einem Chlorcalciumrohr — zur Abhaltung von Luftfeuchtigkeit — verschlossen war, auf dem

1) Ber. d. d. chem. Ges.: **41** 51—61 (1908).
2) Ber. d. d. chem. Ges.: **42** 277—300 (1909).

Wasserbade erhitzt. Anfangs trat eine leichte Trübung ein, dann überzogen sich die Lithiumstückchen mit einer gelblichweissen Schicht von Lithiumaethylmalonsäureester. Dadurch wurde aber leider das noch im Innern vorhandene Metall nur sehr schwer angegriffen, so dass nach neunstündigem anhaltenden Kochen noch keine vollständige Umsetzung stattgefunden hatte. Nach Verlauf von 9 Stunden wurden der ganzen Masse 4 gr Chloressigester — berechnet für 1 Atom Lithium 3,85 gr — zugesetzt und der Kolben samt Inhalt wieder auf dem Wasserbade erwärmt. Nach etwa halbstündigem Kochen trat Lösung der gelblichweissen Teile des vorhandenen Lithiumaethylmalonsäureesters zu einer klaren gelben Flüssigkeit ein. In diesem Augenblick hatte eine Umsetzung zwischen der Halogen- und Lithiumverbindung zu Organosol stattgefunden. Kaum war aber dieser Moment da, so fing die kochende Flüssigkeit auch schon an, sich zu verfärben und binnen einiger Minuten hatte die hellgelbe Farbe einer Orangefärbung Platz gemacht. Solange die Flüssigkeit noch klar war, zeigte sie auch die typische Opaleszenz einer kolloidalen Lösung. Mit Beginn der Verfärbung jedoch trat eine Trübung der Lösung ein und in ganz kurzer Zeit fiel das ganze gebildete Lithiumorganosol aus der Flüssigkeit als irreversibles Gel zu Boden. Da auf diese Weise kein fassbares Sol zu erlangen war, wurde, ohne das entstandene Gel weiter zu behandeln, versucht auf anderem Wege zum Ziele zu kommen.

Lithiumaethylmalonsäureester und Chloressigester.
(Über das Lithiumaethylat.)

Bei diesem zweiten Versuch wurde zuerst Lithiumaethylat hergestellt. 0,22 gr Lithiummetall wurden in einem sorgfältig getrockneten Kolben mit 50 ccm absolutem Alkohol, der zur Sicherheit vorher noch über metallischem Calcium getrocknet worden war, am Rückflusskühler erwärmt. Nach längerem Kochen hatte sich alles Lithiummetall zu Alkoholat umgesetzt; der überschüssige Alkohol wurde nun abdestilliert und das als weisses blätterig kristallinisches Pulver zurückbleibende Lithiumaethylat im Wasserstoffstrom getrocknet. Das staubtrockene Pulver wurde mit 24 gr Benzol, 5 gr Aethylmalonsäureester und 4 gr Chloressigester (theor. 3,85 gr) versetzt, am Rückflusskühler unter Abschluss aller Feuchtigkeit bis zum Sieden der ganzen Masse erhitzt und 5 Minuten die Siedetemperatur innegehalten. Dann liess ich das Ganze erkalten. Da keine vollständige Lösung der einzelnen Componenten stattgefunden, wurde durch Watte filtriert. In der klaren gelben, im auffallenden Licht leicht opaleszierenden Flüssigkeit war das Lithiumchlorid als reversibles Organosol enthalten. Auf Zugabe von reinem wasserfreien Petroläther trat in der Benzollösung reichliche Fällung von gelblichweissem Chlor-Lithiumorganosol in fester Form ein. Dass man es tatsächlich mit Sol und nicht mit Gel zu tun hatte, zeigte sich deutlich darin, dass das frischgefällte Lithiumchlorid in reinem Benzol kolloidal löslich war. Lange war das feste Sol allerdings nicht zu halten. Durch die Feuchtigkeit der athmosphärischen Luft trat schnell Gelbildung ein. Dieses Gel wurde nun mehrere

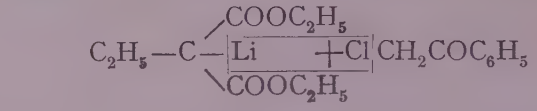
ale mit Petrolaether und zuletzt mit absolutem Aether gewaschen und das gelblichweisse Pulver im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Die Analyse ergab:

0,1736 gr Substanz 0,019784 gr Cl aus 0,08 gr AgCl

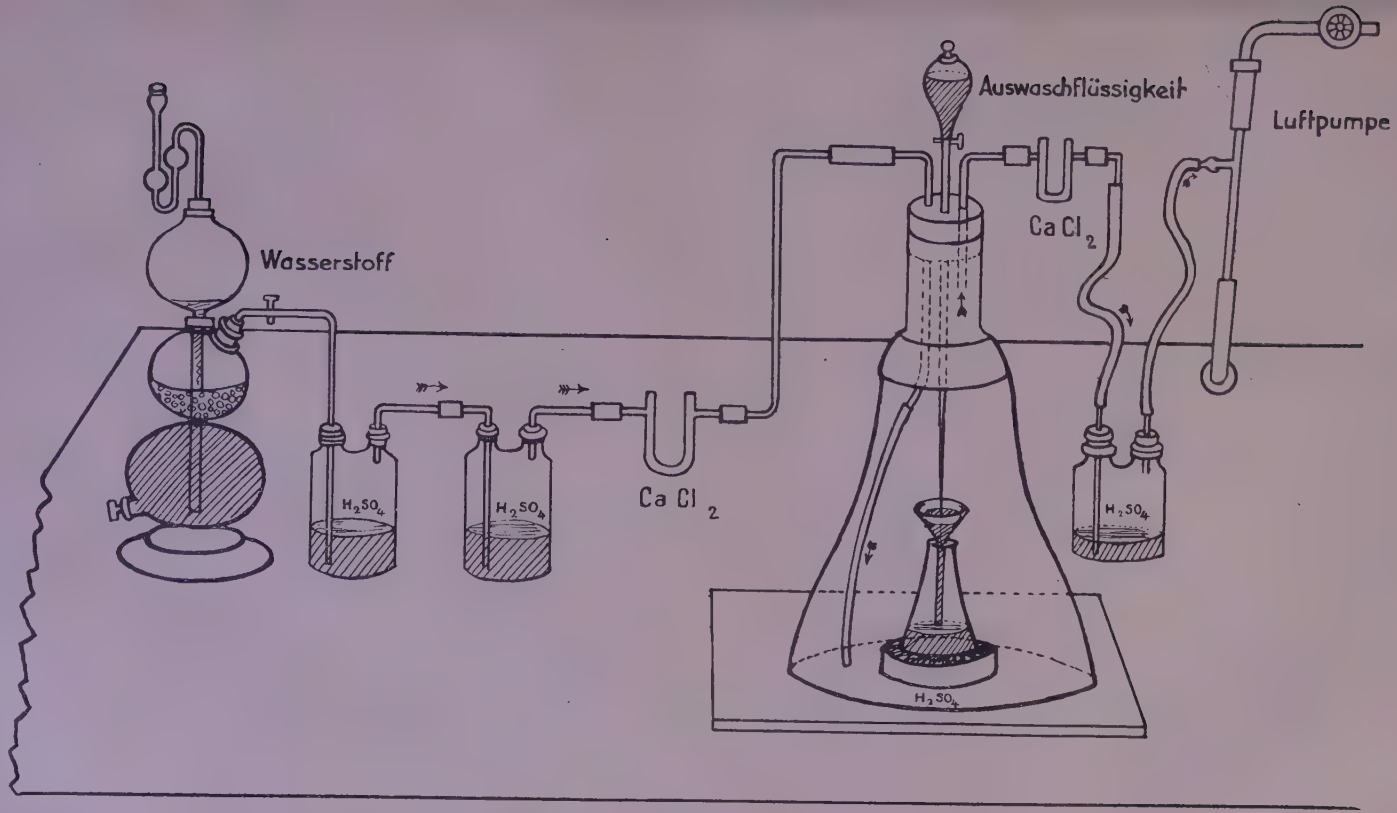
Gefunden: 13,661 % LiCl

Lithiumaethylmalonsäureester und ω-Chloracetophenon.



A. In Benzol:

Auch dieser Versuch wurde mit Hilfe des Lithiumalkoholates ausgeführt. Da sich aber beim vorigen Versuch gezeigt, dass sich das Lithiumaethylat ziemlich schwer und erst unter Anwendung von Wärme bildete, wurde diesmal das Lithiummethylat hergestellt. 0,186 gr Lithium wurden in 50 ccm reinen trockenen Methylalkohol eingetragen. Schon in der Kälte trat stürmische Reaktion unter ziemlich starker Erwärmung des Methylalkohols ein. Nach vollständiger Auflösung des Lithiummetalls wurde der Alkohol abdestilliert und der weisse feinblätterige Rückstand des Lithiummethylates im Wasserstoffstrom getrocknet. Das staubtrockene, gepulverte Alkoholat wurde mit 5 gr Aethylmalonsäureester und einer berechneten Menge ω-Chloracetophenon (4,1077 gr) versetzt. Vor dem Zusammenbringen der einzelnen Reaktionskörper wurde der Aethylmalonsäureester in 24 gr Benzol und das ω-Chloracetophenon in 12 gr Benzol gelöst. Nach Erwärmung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade trat allmählich Lösung ein. Dieselbe war zuerst



Apparatur zum Filtrieren im Wasserstoffstrom.

gelb dann orange. Zugleich zeigte sich aber eine, wenn auch geringe Verharzung, so dass eine vollständige Lösung nicht eintrat. Ich goss von den ungelösten Stückchen, die eine braunrote Farbe zeigten ab und fällte mit wenig trockenem Petrolaether und viel Aether das Organosol aus der Benzollösung aus. Es entstanden gelbe Flocken als Fällungsprodukt; sie hafteten nicht dem Kolben an und konnten deshalb leicht auf ein Filter gebracht werden. Vor dem weiteren Auswaschen und Analysieren des Niederschlages wurde versucht, ob man es in demselben mit festem Organosol oder bereits mit irreversiblem Gel zu tun habe. Der Niederschlag war schon in den unlöslichen Gelzustand übergegangen. Das Gel wurde nun schnell unter die Glasglocke gebracht und dort im Wasserstoffstrom über Schwefelsäure ausgewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das trockene Gel war dunkelorange gefärbt und sehr hygroskopisch. Beim Lösen desselben in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser blieb beim Filtrieren der Lösung auf dem Filter ein brauner amorpher Rückstand, der als organisches Kondensationsprodukt anzusprechen ist und infolge seiner Menge den geringen Gehalt des Gels an LiCl bedingte. (Siehe Apparat!)

Analyse: 0,0892 gr Substanz

ergaben aus 0,0596 gr AgCl 0,014739 gr Cl

Gefunden: 19,808 % LiCl.

B. In Aether.

Analog dem in Benzollösung ausgeführten Versuche wurde auch diesmal wieder Lithiummethylat aus 0,18 gr Lithiummetall und 30 gr Methylalkohol hergestellt. Das staubtrockene gepulverte Lithium-

methylat wurde mit 30 gr absolutem Aether, 5 gr Aethylmalonsäureester und 4,1 gr ω-Chloracetophenon (in 10 ccm absolutem Aether gelöst) versetzt. In der Kälte fand keine sichtliche Reaktion statt; erst beim Erwärmen am Rückflusskühler machte sich in dem Kolbeninhalt eine allmähliche Gelbfärbung bemerkbar. Zugleich trat in der Flüssigkeit Bildung einer gelblich-braunen voluminösen Masse auf, ohne dass das in dem Aether suspendierte Lithiummethylat vorher vollständig in Lösung gegangen war. Vor allem wurde nun dieser voluminöse Niederschlag weiter verarbeitet. Er erwies sich als teilweise in Gel übergegangenes Lithiumchlorid, das von der gelben Flüssigkeit abfiltriert wurde und zwar ebenfalls im Wasserstoffstrom unter der Glasglocke. Das Gel, mit Petrolaether nachgewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, zeigte getrocknet eine braune Farbe, war in Wasser unter Abscheidung organischer Substanz leicht löslich und ergab bei einer Bestimmung des Chlorgehaltes folgendes Resultat:

Analyse:

1,5479 gr Substanz ergaben 0,8895 gr AgCl

Gefunden: 17,035 % LiCl.

Da beim Abfiltrieren des voluminösen Niederschlages die Lösung nur sehr langsam durchs Filter ging, behandelte ich das Filtrat in zwei Portionen und es zeigten sich hierbei auch Unterschiede. Das zuerst durchs Filter gegangene Filtrat enthielt ebenso, wie auch das zuletzt durchgegangene, Lithiumchlorid als Sol gelöst. Das Filtrat I aber gab bei der Fällung mit Petrolaether einen gelben Niederschlag, der fest an den Wandungen des Kolbens haftete,

während das aus Filtrat II mit Petrolaether ausgefällte Sol zwar auch an den Wandungen des Kolbens haften blieb, jedoch eine weisse Farbe zeigte. In beiden Fällen war das aus der Lösung ausgefällte Produkt nach der Fällung sofort in den Gelzustand übergegangen, so dass ein nochmaliges Lösen des Niederschlages in Benzol in beiden Fällen nicht möglich war. Die beiden Gele wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Filtrat I ergab

aus 0,1890 gr Substanz 0,1982 gr AgCl

Gefunden: 31,079 % LiCl.

Filtrat II ergab

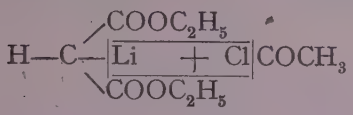
aus 0,0229 gr Substanz 0,0292 gr AgCl

Gefunden: 37,408 % LiCl.

Die beiden amorphen Gele waren in trockenem Zustand von gelblichbrauner Farbe und gaben beim Lösen in salpetersäurehaltigem Wasser eine schwache gelbliche Lösung in der einzelne braune Flöckchen herrührend von organischer Adsorptionssubstanz suspendiert waren.

Wie aus den Analysen ersichtlich, zeigte sich auch im Chlorlithiumgehalt ein Unterschied in den beiden Filtraten. Zu erklären ist derselbe vielleicht so, dass bei Beginn der Filtration noch mehr organische Substanz in Lösung war, die dann nachher, als der Filtrierprozess langsamer ging, teilweise von dem auf dem Filter befindlichen irreversiblen Lithiumchlorid adsorbiert wurde.

Lithiummalonsäureester und Acetylchlorid.



Dieser Versuch mit einem Säurechlorid wurde derart angestellt, dass zuerst wieder aus 0,19 gr Lithiummetall Lithiummethylat hergestellt wurde. Das im Wasserstoffstrom getrocknete, pulverisierte Salz brachte ich in einem Kolben mit 5 gr Malonsäureester und 25 gr Benzol zusammen, erhitzte das Ganze einige Stunden am Rückflusskühler und liess, da nach mehrstündigem Kochen noch keine vollständige Umsetzung eingetreten war, noch 4 Tage in der Kälte stehen. Der anfangs blassgelbe Inhalt des Kolbens ging allmählich in Braun über. Nach 4 Tagen wurde 2,13 gr Acethylchlorid — entsprechend 1 Atom Lithium — in 5 ccm Benzol unter Kühlung hinzugegeben. Dadurch färbte sich das Ganze heller und es entstand ein grauer voluminöser Niederschlag in der Benzolflüssigkeit, der sich aus dem ausgeschiedenen Gel des Lithiumchlorids, noch unzersetztem Lithiummethylalkoholat und Malonsäureester zusammensetzte. Nach dem Abfiltrieren der Benzolflüssigkeit zeigte es sich, dass das durch das Säurechlorid gebildete Lithiumchlorid fast quantitativ (bis auf unwägbare Mengen) in den unlöslichen Gelzustand übergegangen war. Dieses Gel wurde unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom mit Petrol-Aether gewaschen, dann im Schwefelsäureexsikkator im Vacuum getrocknet. Das trockene sehr hygroskopische graue Pulver gab folgendes Analysenresultat:

Analyse:

Es gaben 0,7006 gr Substanz 1,280 gr AgCl

Gefunden: 54,161 % LiCl.

Da der Prozentgehalt bei diesem Halogensalz so hoch war, so entschloss ich mich, den Gang der Herstellung in etwas motivizierter Weise nochmals durchzumachen. 0,185 gr metallisches Lithium wurden in 30 ccm Methylalkohol eingetragen. Nach der Umsetzung zu Lithiummethylat liess ich aus Versehen den Kolben einige Minuten offen stehen. Sofort zeigten sich die hygroskopischen Eigenschaften und die Unbeständigkeit des Lithiummethylates, indem sich oberflächlich eine weisse Trübung (Li_2CO_3) bildete. Ich filtrierte sofort im Wasserstoffstrom unter der Glasglocke ab, destillierte aus dem klaren Filtrate den Methylalkohol ab, trocknete die zurückbleibende weisse blättrig krystallinische Masse im Wasserstoffstrom und zerrieb das staubtrockene Lithiummethylalkoholat zu einem feinen Pulver. Dieses Lithiumsalz brachte ich mit 5 gr Malonsäureester und 25 ccm Benzol zusammen. Es zeigte sich nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler eine fast vollständige Umsetzung. Die anfangs wasserhelle später durch das Kochen und Bildung des Lithiummalonsäureesters mehr gelbliche Flüssigkeit wurde mit 2,13 gr Acethylchlorid versetzt. Bereits in der Kälte trat Reaktion ein. Die Flüssigkeit entfärbte sich und es fiel das Lithiumchlorid quantitativ als vollständig in Benzol unlösliches Gel aus. Dieses Gel, das infolge anhaftender organischer Substanz noch etwas gelblich gefärbt war, wurde so schnell als möglich auf ein Filter unter die Filtrierglocke gebracht. Hier wurde es sorgfältig im Wasserstoffstrom so lange mit

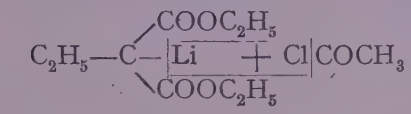
einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petrolaether ausgewaschen, bis es vollkommen weiss war. Dieses weisse irreversible Lithiumchlorid wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und bildete in diesem Zustand eine weisse leicht zerreibliche Masse, die in Wasser bis auf einen geringen Rückstand löslich war.

Analyse:

0,6890 gr Substanz ergaben 1,5752 gr AgCl

Gefunden: 67,781 % LiCl.

Lithiumaethylmalonsäureester und Acetylchlorid.



A. In Benzol.

Zuerst wurde aus 0,2 gr Lithiummetall wieder das Lithiummethylat hergestellt. Nach Abdestillieren des Methylalkohols und Trocknen des zurückbleibenden Lithiummethylates im Wasserstoffstrom wurde die fein zerkleinerte Masse mit 7 gr Aethylmalonsäureester — berechnet auf 1 Atom Lithium sind 5,3749 gr — und 25 ccm Benzol am Rückflusskühler eine Stunde erwärmt. Obwohl das Benzol tüchtig auf dem Wasserbad zum Sieden kam, fand doch keine vollständige Umsetzung statt. Ich liess nun erkalten und fügte 2,3 gr Acetylchlorid — theoret. 2,2428 gr — das mit 5 ccm. Benzol verdünnt war, hinzu. Bereits in der Kälte trat fast quantitative Fällung des gebildeten Lithiumchlorid als irreversibles Gel ein. Das Gel hatte wie beim vorigen Versuch eine gelbliche Farbe. Als dasselbe jedoch unter der

Glasglocke im Wasserstoffstrom mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petrolaether sorgfältig gewaschen worden, hatte es ein nicht vollkommen weisses sondern etwas graues Aussehen. Es wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Beim Auflösen des staubtrockenen Pulvers in dem salpetersäurehaltigen Wasser zeigte es sich, dass der im Ueberschuss angewandte Aethylmalonsäureester noch etwas der Substanz anhaftete und sich durch die Aether-Petrolaethermischung nicht ganz hatte entfernen lassen. Der Ester war deutlich zu riechen.

Analyse:

Es gaben 0,6385 gr Substanz 2,553 gr AgCl.

Gefunden: 59,287 % LiCl.

B. In Aether.

Wie bei dem vorigen Versuche wurde aus 0,2 gr Lithiummetall staubtrockenes Lithiummethylat hergestellt. Das zu feinem Pulver geriebene Methylat wurde mit 7 gr Aethylmalonsäureester — berechnet sind auf 1 Atom Lithium 5,3749 gr — und 30 gr absolutem Aether versetzt und das Ganze in der Kälte eine halbe Stunde gut durchschüttelt. Dann wurden 2,3 gr — theoretisch 2,2428 gr — Acetylchlorid in 5 ccm Aether beigegeben und die Reaktionsprodukte wieder 1 volle Stunde kalt geschüttelt. Eine Einwirkung hatte wohl stattgefunden aber das kolloidale Chlorid war nicht als Organosol in Lösung, aus der man es dann hätte abscheiden können, sondern es bildete sich sofort unlösliches Gel. Um zu sehen, ob der weisse flockige Niederschlag nicht vielleicht organische Substanz mit sich gerissen, die nicht ein

Adsorptionsprodukt des Colloides war, wurde der Niederschlag in zwei Teile a und b geteilt und jeder Teil für sich behandelt.

1) Teil a: Der Niederschlag wurde so wie er war nach dem Abfiltrieren aus der aetherischen Lösung mehrere Male noch mit reinem absolutem Aether unter der Filtrierglocke gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und das resultierende weissgraue Pulver analysiert.

Analyse:

Es ergaben 0,4367 gr Substanz 1,0876 gr AgCl.

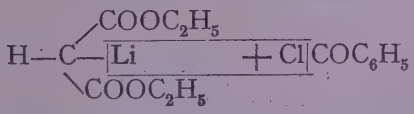
Gefunden: 73,835 % LiCl.

2) Teil b: Behandlung des Aetherrückstandes mit Benzol. Der Niederschlag b wurde unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom gründlich mit Benzol nachgewaschen, um etwa noch vorhandene organische Substanz zu entfernen. Hierauf wurde das Benzol durch Nachwaschen mit gleichen Teilen Aether und Petrolaether entfernt. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum wurde das amorphe sehr hygroskopische Pulver analysiert.

Analyse: 0,2252 gr Substanz ergaben 0,6232 gr AgCl.

Gefunden: 82,06 % LiCl.

Lithiummalonsäureester und Benzoylchlorid mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid.



Da es bisher nicht gelungen war, ein auch nur auf kurze Zeit haltbares Organosol nach den bisherigen Verfahren bei Lithiumhalogeniden herzustellen, so

versuchte ich es, Schutzkolloide anzuwenden. E. v. Meyer und A. Lothermoser[1]) waren die ersten, die 1897 auf die Bedeutung der Schutzkolloide hinwiesen. Allerdings wendeten sie ihr Schutzkolloid — sie nahmen Eiweis — bei Herstellung von Hydrosolen an. Sehr bald traten dann auch andere Körper als wirksame Schutzkolloide in die Reihe. C. A. Lobry de Bruyn[2]) wies auf die Gelatine hin, A. Müller und P. Artmann[3]) nahmen Gummi, C. Paal[4]) verwendete mit gutem Erfolge Abbauproduckte des Eiweisses, M. Carey Lea[5]) führte Dextrin ein. Alle diese Schutzkolloide konnten aber für mich nicht in Betracht kommen, da sie in Benzol nicht löslich waren. So griff ich denn nach verschiedenen Versuchen auf Anraten von Herrn Professor Paal zu zwei Körpern, erstens dem wasserfreien Lanolin und zweitens dem Colophonium. Das erstere löste sich in jedem Verhältnis in Benzol und gab auch bei Zusats von Petrolaether keine Fällung oder Trübung. Von den verschiedenen Harzen, die zwecks ihrer Löslichkeit in Benzol ausprobiert wurden wie Copal, Dammar, Sandarak, Gutti, Mastix, Myrrha, Colophonium, Galbanum, war das gewöhnliche reine Colophonium das beste. Es löste sich in Benzol und wenn man reinen trockenen Petrolaether mit gleichen Teilen reinem absoluten

---

1) Journ. f. prakt. Chemie (2) 56, 241—247, 1897.

2) Rec. Trav. chim. Pays-Bas 19, 236—249, 1900.

3) Oesterr. Chem. Zeitung 7, 149—151, 1904.

4) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2224, 2236 [1902]; **37**, 124 [1904]; **38**, 526, 534 1398 [1905]; **39**, 1550 [1906]; **40**, 1392 [1907]; **35**, 2206, 2219 [1902]; **39**, 1545 [1906]; **37**, 3862 [1904]; **35**, 2195 [1902].

5) Sill. Amer. Journ. [3] 41, 482—489, 1891.

Aether mischte, so trat auch bei Zugabe dieser Mischung zur Benzollösung keine Trübung oder gar Fällung ein. Den analysierten Versuchen mit Schutzkolloiden gingen zwei Reagenzglasversuche voraus. Einer mit 20 vol. proc. Benzollanolin und einer mit 30% Benzolcolophonium. Der erstere verlief folgendermassen.

0,25 gr Lithiummetall wurden in 30 ccm reinem trockenen Methylalkohol zu Lithiummethylat gelöst. Dieses Methylat wurde auf dem Wasserbade soweit von dem Methylalkohol befreit, bis eine Ausscheidung des Methylates aus der concentrierten Lösung begann. Nun wurde die aequimolekulare Menge Malonsäureester zugegeben (5,85 gr). Dadurch entstand eine klare, jetzt jedoch mehr gelblich gefärbte Lösung. Es bildet sich eben der Lithiummalonsäureester. Dieser Ester, in dem aber immer noch Methylalkohol enthalten war, wurde nun mit 25 ccm 20 vol. procent. Benzollanolin und 5,018 gr Benzoylchlorid versetzt. Es entstand keine homogene Flüssigkeit, sondern man konnte deutlich zwei Schichten unterscheiden. In der untern schied sich dann auch noch ein öliger Niederschlag ab. Es war das das Lithiumchlorid, gelöst in dem noch in der Flüssigkeit vorhandenen Methylalkohol. Auf diese Weise war also nicht zum gewünschten Ziele zu kommen.

Der zweite Vorversuch mit 30% Benzolcolophonium verlief folgendermassen. Es wurde wieder Lithiummetall (0,25 gr) zu Methylat verarbeitet, die Lösung wieder soweit von dem überschüssigen Methylalkohol befreit, dass das Methylat gerade sich auszuscheiden begann, dann wurden 5,9 gr (theoretisch 5,85 gr) Malonsäureester zugegeben, auf dem Wasserbad am Rückflusskühler solange erwärmt bis so ziem-

lich Lösung erfolgt war und dann 25 ccm 30% Benzolcolophonium hinzugefügt. Das Benzolcolophonium mischte sich im Gegensatz zur Lanolinlösung des vorigen Versuches vollständig klar mit dem in Methylalkohol gelösten Lithiummalonsäureester. Auch bei nunmehriger Zugabe des nötigen Benzoylchlorids (5,018 gr) blieb die Lösung für einen Augenblick vollständig homogen und klar dunkelgelb. Plötzlich aber zeigte sich durch die ganze Flüssigkeit eine starke Trübung, die wie gesagt ganz momentan auftrat, und man konnte nun wieder nach ganz kurzer Zeit eine Trennung der Flüssigkeit in 2 Schichten konstatieren. Der Grund dieses eigentümlichen Verhaltens lag eben wieder in der enorm leichten Löslichkeit des Lithiumchlorids in Alkohol. Das Benzolcolophonium schien ja allerdings für einen Moment die Solbildung des Lithiumchlorids zu begünstigen, aber die Tendenz zur Lösung des Chlorids in Alkohol ist eben doch zu gross und so reisst denn auch der letztere das am Anfang kolloidal gelöste Lithiumsalz an sich und setzt sich als eigene Schicht unter der Benzolschicht an. Soweit die beiden Reagenzglasversuche; nun zum eigentlichen Versuch mit 20 vol. % Benzollanolin zurück. Dieser Versuch wurde gegenüber dem Vorversuch mit Benzollanolin ein wenig abgeändert. Ich ging wieder vom Lithiummetall aus (0,25 gr). Nachdem das Methylat wieder bis zur Auskristallisation des Salzes eingeengt war, wurde der Malonsäureester 5,85 gr zugegeben. Nachdem am Rückflusskühler bis zur vollständigen Umsetzung erwärmt worden war, wurde die sirupdicke weisslich gelbe Masse auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom zur völligen Trockne gebracht.' Der trockene

Lithiummalonsäureester war amorph und hatte das Aussehen von Albumen ovi. Ausserdem war er sehr hygroskopisch. 0,25 gr wurden in einem trockenen Mörser schnell zu Pulver zerrieben, 25 ccm 20 vol. procent. Benzollanolin zugegeben und der in der Benzollösung suspendierte Ester auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, um eventuell eine Lösung desselben in Benzol zu erzielen. Diese trat aber leider nicht ein. Nun wurde etwas mehr als die berechnete Menge Benzoylchlorid (0,2 gr) — einem Mol. Lithiummalonsäureester entsprechen 0,1810 gr — zugegeben. Es trat zwar sofort Reaktion ein, aber eine Solbildung war nicht zu konstatieren. Das gelblichbraune Pulver, das sich in der Flüssigkeit nach Zugabe des Benzoylchlorids zeigte, erwies sich als Lithiumchlorid in Gelzustand. Dieses wurde abfiltriert mit Aether-Petroläther ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Was die äusseren Eigenschaften des Geles betrifft, so zeigt dasselbe die typische amorphe Gestalt eines Geles; eine Probe zog beim Liegen an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit an und zerfloss. Die salpetersaure wässerige Lösung des Salzes die für die Chlorbestimmung hergestellt wurde, hinterliess beim Filtrieren auf dem Filter wieder einen dunkelbraunen Rückstand, der aus organischer Substanz bestand.

Analyse: 0,3058 gr Substanz ergaben 0,6316 gr AgCl.
Gefunden: 61,241% LiCl.

II. Versuch.

Ein weiterer Versuch mit Lithiummalonsäureester, Benzoylchlorid und 20 vol. procentigem Benzollanolin als Schutzkolloid hatte allerdings den Fortschritt zu

verzeichnen, das er reversibles Lithiumorganosol lieferte, das sich durch Petrolaether in festem Zustand abscheiden liess und nachher in Benzol wieder glatt löslich war, aber leider war es nicht sehr hochprocentig. Es wurde folgendermassen verfahren. 0,4 gr im Wasserstoff getrocknetes Lithiummethylat, das nach dem bekannten Verfahren hergestellt war, wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Malonsäureester (2,0) — berechnet sind 1,716 auf 0,4 Methylat — und 4 ccm Benzol übergossen und auf dem Wasserbad am Rückflusskühler unter peinlicher Abhaltung jeder Feuchtigkeit erwärmt. Das Methylat setzte sich bei Siedetemperatur mit dem Malonsäureester um und es bildete sich eine weisse gelatinös aussehende Masse. Nun wurde 30 ccm 20 vol. proc. Benzollanolin hinzugefügt, um das Reaktionsprodukt in Lösung zu bringen. Nach längerem Sieden (20 Minuten) am Rückflusskühler trat so ziemlich vollständige Lösung ein. Ich lies am Rückflusskühler erkalten, goss die klare Flüssigkeit von den noch nicht gelösten gelblich braunen gelatinösen Stückchen ab und versetzte die klare gelbe Flüssigkeit mit der aequimolekularen Menge Benzoylchlorid (0,8 gr). Die Lösung blieb selbst nach mehrstündigem Stehen klar. Im auffallenden Licht zeigte sich die typische Opaleszenz, wie sie kolloidale Organosole stets aufweisen. Dass wirklich Lithiumchlorid in Lösung war, also eine Reaktion im gewünschten Sinne stattgefunden, konnte mit Silbernitratlösung nachgewiesen werden. Das gelöste Sol lies sich mit Petrolaether fällen und der Niederschlag, der aus gelblichweissen amorphen Flocken bestand, war in Benzol fast vollständig wieder löslich. Das durch Petrolaether ausgefällte Sol wurde unter der

Glasglocke im Wasserstoffstrom gut mit einer Mischung aus gleichen Teilen absolutem Aether und Petrolaether ausgewaschen, im Schwefelsäureexsikkator getrocknet und die trockene amorphe gelbbraune Masse analysiert.

Analyse:

Es ergaben 0,73510 gr Substanz 0,3997 gr AgCl.

Gefunden: 16,127 % LiCl.

Da der Procentgehalt bei diesem Versuch so niedrig war, wurde der Gang der Herstellung nochmals vollständig durchgemacht, um ja jede Irrung auszuschliessen. Die Analysen des Wiederholungsversuches ergaben als Resultat:

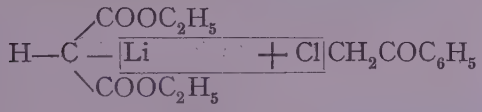
Analyse:

Es ergaben: 0,2436 gr Substanz 0,13045 gr AgCl.

Gefunden: 15,88 % LiCl.

Es war also nahezu dasselbe Resultat erhalten worden.

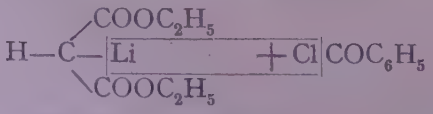
Lithiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid.



0,2 gr Lithium wurden in wenig Methylalkohol gelöst, diese Lösung vom Methylalkohol befreit und das zurückbleibende Lithiummethylat im Wasserstoffstrom getrocknet. 0,2 gr des Methylates wurden nun zerkleinert und mit einer Mischung von 0,9 gr (theoret. 0,84) Malonsäureester und 15 ccm 20 vol. proc. Benzollanolin übergossen. Diesem Gemisch, das eine hellgelbe Farbe zeigte, wurde dann die aequimolekulare Menge ω-Chloracetophenon (0,802 gr) beigefügt, das in 5 ccm Benzollanolin gelöst war.

In der Kälte trat keine Reaktion ein. Erst nach längerem Erwärmen auf dem Wasserbade färbte sich die Flüssigkeit allmählich dunkler, bis sie endlich beim Sieden des Benzols eine dunkelrotbraune Farbe annahm. Eine vollständige Umsetzung der einzelnen Componenten konnte nicht konstatiert werden. Als die Flüssigkeit Siedetemperatur angenommen, setzte sich eine gelatinöse durchsichtig gelbbraune Masse am Boden des Kolbens fest. Die Flüssigkeit zeigte in einer Probe noch einen Gehalt an gelöstem Sol. In der Erwartung, dass das Sol in Lösung bleiben würde, liess ich das Ganze am Rückflusskühler erkalten und am nächsten Tag wurde die rotbraune Flüssigkeit unter der Filterglocke im trockenen Wasserstoffstrom von den festen Bestandteilen abfiltriert. Vor der Filtration konnte noch mittelst Petrolaether und Silbernitrat ein Solgehalt an Lithiumchlorid konstatiert werden. Eine Filtration vertrug es nicht. Während des Filtrierens ging das noch vorhandene Sol in das unlösliche Gel über, blieb auf dem Filter zurück und die Flüssigkeit zeigte nach der Filtration nur mehr so geringen Gehalt an Chlorlithiumorganosol, dass die wässerige salpetersaure Ausschüttelung durch $AgNO_3$ nur mehr opalescierend getrübt wurde. Eine Analyse des Organosols war infolgedessen nicht möglich.

Lithiummalonsäureester und Benzoylchlorid mit 30 % Benzolcolophonium als Schutzkolloid.



Aus 0,2 gr Lithiummetall, in 30 ccm Methylalkohol gelöst, wurde in der schon angegebenen Art Lithium-

methylat dargestellt. Das trockene Produkt wurde mit der zur Umsetzung nötigen Menge Malonsäureester (4,571 gr) versetzt, dem Gemisch 5 ccm thiophenfreies Benzol beigefügt und das Ganze sodann am Rückflusskühler erwärmt. Sobald das Benzol ins Sieden kam, trat deutliche Reaktion ein, wobei das weisse Methylat durchsichtig gelatinös wurde (Bildung des Lithiummalonsäureesters). Nach Zugabe von 40 ccm 30% Benzolcolophonium trat bis auf einen kleinen Rest Lösung ein. Es wurde nun wieder die klare diesmal dunkelgelbbraune Lösung von dem Bodensatz abgegossan und zu der Flüssigkeit die nötige Menge Benzoylchlorid gegeben, um zu sehen wie das Colophonium als Schutzkolloid die Bildung des Lithiumchlorids als Organosol begünstigte. Die ersten Minuten blieb die Lösung vollständig klar. Nach ungefähr fünf Minuten zeigte sich eine schwache Trübung; aber erst nach einer guten Stunde konnte man von einer schwachen Gelabscheidung sprechen. Die klare überstehende Flüssigkeit enthielt noch in reichlicher Menge benzollösliches Organosol. Es wurde nun nach Verlauf von weiteren zwei Stunden die klare Flüssigkeit in eine Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petrolaether gegossen, um das Sol auszufällen. Das gelblich weisse Ausfällungsprodukt wurde dann in der Filtrierglocke im Wasserstoffstrom mehrere Male mit Aether-Petrolaether gewaschen, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und analysiert. In gleicher Weise wurde auch das im Kolben gebliebene unlösliche Gel gewaschen, getrocknet und der Analyse unterworfen. Die beiden Reaktionsprodukte stellten amorphe leicht zerreibliche hygroskopische Pulver dar. Das aus der Benzollösung freiwillig ausgefallene Gel war in trockenem

Zustand mehr gelbbraun, das mit Petrolaether gefällte Produkt dagegen deutlich heller gefärbt. Dieser Farbenunterschied liess beim ersten Produkt einen geringeren Gehalt an Lithiumchlorid und mehr organische Adsorptionssubstanz vermuten als beim zweiten, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

Die Analyse des Organols ergab:

Analyse:

Es ergaben 0,2917 gr Substanz 0,5414 gr AgCl.

Gefunden: 69,292% LiCl.

Die Analyse des Gels ergab:

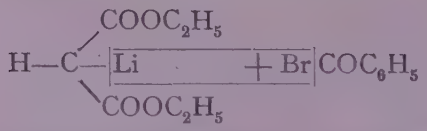
Analyse:

Es ergaben 0,16620 gr Substanz 0,1945 gr AgCl.

Gefunden: 34,705% LiCl.

Colloidales Lithiumbromid.

Lithiummalonsäureester und Benzoylbromid mit 20 vol. procent. Benzollanolin als Schutzkolloid.



In Angriff wurden wieder 0,2 gr Lithiummetall genommen. Nachdem dieses in Methylat verwandelt worden, wurde der Methylalkohol abdestilliert und das zurückbleibende Salz im Wasserstoffstrom zur vollständigen Trockene gebracht. Die Hälfte des weissen Methylates wurde mit 2,3 gr Malonsäureester und 4 gr Benzol versetzt und das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Als die Umsetzung zu Lithiummalonsäureester erfolgt war, wurden 40 ccm 20 vol. procentig. Benzollanolin zugegeben, wieder eine halbe Stunde am Rückfluss-

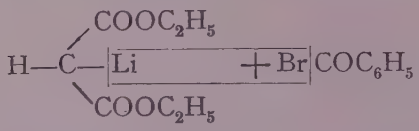
kühler bis zum Sieden des Benzols erhitzt, um den Ester in Lösung zu bekommen. Eine vollständige Lösung trat zwar nicht ein aber immerhin war der Rückstand nur sehr gering. Es wurde nach dem Erkalten die überstehende klare dunkelbraune Flüssigkeit abgegossen, mit 2,64 gr Benzoylbromid — in 5 ccm Benzollanolin (20 vol. proc.) gelöst — übergossen. Die Flüssigkeiten mischten sich ohne Trübung; erst im Verlauf von einigen Minuten trat eine ganz schwache Trübung im durchfallenden Licht ein, aber keine Ausfällung. Eine Probe der dunkelbraunen Lösung gab eine deutliche und reichliche Ausfällung eines gelblich weissen Niederschlages mittelst einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petrolaether. Dieser Niederschlag erwies sich als fast reines festes reversibles Organosol; denn er war bis auf einen ganz kleinen Teil wieder in reinem Benzol löslich. Dass man es wirklich mit einem Lithiumsalze und nicht etwa nur mit durch die Aether-Petrolaethermischung gefällter organischer Substanz zu tun hatte, wurde durch Silbernitrat nachgewiesen. Ich fällte nun das ganze Organosol mit aā-Aether-Petrolaether, brachte den Niederschlag unter der Filtrierglocke aufs Filter, wusch im Wasserstoffstrom den Niederschlag mit Aether-Petrolaether gründlich aus, trocknete im Vacuum und analysierte das gelbbraune amorphe Pulver:

Analyse:

Es ergaben 0,2413 gr Substanz 0,05895 gr AgBr

Gefunden: 11,307 % LiBr.

Lithiummalonsäureester und Benzoylbromid mit 30 procent. Benzolcolophonium als Schutzkolloid.



0,1 gr Lithiummetall wurde wieder in 30 ccm Methylalkohol gelöst, der letztere alsdann abdestilliert und der Rückstand im Wasserstoffstrom zur Trockene gebracht. Dieses Lithiummethylat wurde zu feinem Pulver zerrieben mit 2,3 gr Malonsäureester und 4 ccm Benzol versetzt und solange am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich das Methylat zu gelblichweissem Ester umgesetzt. Als ich erkalten liess, wurde die Masse fest. Ich gab nun 30 ccm 30 procent. Benzolcolophonium zu, erwärmte von neuem und brachte so den Lithiummalonsäureester fast ganz zur Lösung. Nach halbstündigem Kochen goss ich die Lösung von dem ungelösten Teil ab und versetzte sie mit 2,64 gr Benzoylbromid. In den ersten Minuten trat keine Trübung ein. Dann aber waren einige Flocken in der dunkelbraunen Flüssigkeit zu sehen. Nach Verlauf von fünf Stunden hatte sich ein Teil des gebildeten kolloidalen Lithiumbromid als unlösliches Gel am Boden des Kolbens abgesetzt. Die klare überstehende Flüssigkeit aber enthielt trotzdem noch immer Sol, das sich mit gleichen Teilen Aether-Petrolaether ausfällen liess und in Benzol löslich war. Dass man es wirklich mit Lithiumbromid und nicht nur mit organischer Substanz zu tun hatte, die in Petrolaether unlöslich war, konnte dadurch nachgewiesen werden, dass das mit Aether-Petrolaether ausgefällte Produkt nach mehrmaligem Waschen

mit reinem Aether mit Silbernitratlösung noch eine starke Fällung von Silberbromid zeigte. Das eventuell nicht umgesetzte noch vorhandene Benzoylbromid war sicher durch den Aether entfernt worden und konnte so die Reaktion nur von dem gebildeten Lithiumbromid herrühren. Von diesem Versuch wurden zweierlei Analysen gemacht. Erstens wurde das Gel auf seinen Bromgehalt untersucht und zweitens dann auch das Sol. Was das Gel betrifft, so wurde das aus der Benzolcolophoniumlösung ausgefallene Gel unter der Filtrierglocke im Wasserstoffstrom mit gleichen Teilen Aether und Petrolaether, zuletzt mit reinem absoluten Aether mehrmals gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert.

Analyse für das Lithiumgel ergab:

Aus 0,0900 gr Substanz 0,0629 gr AgBr

Gefunden 32,347 % LiBr.

Bezüglich des reversiblen Lithiumbromid wurde folgendermassen verfahren: Das Sol wurde mit gleichen Teilen Aether und Petrolaether versetzt. Das ausgefallene Lithiumbromid wurde wieder mehreremale mit gleichen Teilen Aether-Petrolaether und zuletzt mit Aether nachgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Bezüglich seiner äusseren Beschaffenheit war das Bromid im trockenen Zustande ebenso wie das Chlorid vollkommen amorph, besass eine hell graubraune Farbe und musste peinlichst vor jeder Feuchtigkeit bewahrt werden, da sonst binnen wenigen Minuten eine vollständige Verflüssigung des Reaktionsproduktes eintrat.

Analyse:

Es ergaben 0,8141 gr Substanz 1,08735 gr AgBr

Gefunden 77,83 % LiBr.

Lithiummalonsäureester und Bromaceton mit 30 proc. Benzolcolophonium als Schutzkolloid.

0,1 gr Lithiummetall wurden wieder in 30 gr Methylalkohol gelöst, hierauf der Alkohol abdestilliert und der Rückstand im Wasserstoffstrom getrocknet. Dieses Methylat wurde dann mit 2,3 gr Malonsäureester in 4 ccm Benzol und 15 ccm 30% Benzolcolophonium versetzt. Eine halbe Stunde wurde jetzt auf dem Wasserbade das Ganze am Rückflusskühler erwärmt. Obwohl das Benzol mittlerweile schon ins Sieden geraten war, hatte trotzdem noch keine völlige Lösung stattgefunden. Ich stellte wegen vorgerückter Zeit das Reaktionsgemisch gut verschlossen bei Seite um am nächsten Tage daran weiter zu arbeiten. Bis zum nächsten Morgen hatte sich alles gelöst und ich hatte eine klare dunkelgelbbraune Lösung. Diese Lösung wurde mit der nötigen Menge Bromaceton (1,9 gr) in 4 ccm Benzolcolophonium versetzt. In der Kälte trat keine Reaktion ein. Als aber das ganze Gemisch am Rückflusskühler $^1/_4$ Stunde erwärmt worden, war eine Umsetzung erfolgt. Aeusserlich war der Lösung nichts anzusehen, aber mit Aether-Petrolaether, zu gleichen Teilen gemischt, konnte das entstandene Lithiumbromid identifiziert werden und zwar als benzollösliches Organosol. Es wurde nun der Kolben einige Zeit stehen gelassen, um zu sehen, ob und wann Gelbildung in der Lösung eintrat. Nach Verlauf von einer Stunde zeigte sich hiezu der Anfang in Form einer ganz schwachen Abscheidung von Lithiumgel auf dem Boden des Kolbens. Die Hauptmasse des colloidalen Lithiums aber blieb noch immer Sol. Das letztere wurde mit gleichen Teilen Aether und Petrol-

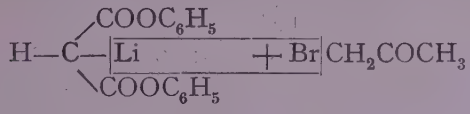
aether gefällt, mehreremale unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom zuerst mit Aether - Petrolaether, hernach mit reinem absolutem Aether ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und die staubtrockene gelblichweise amorphe sehr hygroskopische Masse der Analyse unterworfen. Es ergab sich:

Analyse:

Aus 0,54545 gr Substanz 0,16365 gr AgBr.

Gefunden: 13,883 % LiBr.

Lithiummalonsäureester und Bromacetom mit 30 % Benzolcolophonium als Schutzkolloid (Abgeänd. Versuch).



Dieser Versuch wurde in seinem ganzen Verlauf bis zur Bildung des Sols analog dem vorhergehenden angestellt. Erst von dem Moment an, wo die Solbildung vollendet war, begann die Aenderung. Diesmal liess ich nämlich nach stattgefundener Solbildung die klare Flüssigkeit nicht länger stehen, sondern fällte das ganze Lithiumbromid sofort mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petrolaether. Nach dem Absetzen des flockigen amorphen Niederschlages, goss ich die überstehende Flüssigkeit schnell ab, übergoss das feste Sol sofort wieder mit reinem Benzol, um so wieder gelöstes Sol zu erhalten und dies gelang auch, wenn auch nicht vollkommen. Ein kleiner Teil des Lithiumhalogenids war in den irreversiblen Gelzustand übergegangen. Die klare Benzollösung fällte ich dann wieder mit Aether-Petrolaether. Da dieses zum zweiten Male gefällte Produkt bereits zum grössten Teil als unlösliches Gel fiel, brachte ich die

ganze Masse aufs Filter, wusch im Wasserstoffstrom unter der Glasglocke das Lithiumbromid gründlich aus und trocknete im Vacuum über Schwefelsäure. Das Gel stellte im trockenen Zustande ein fast weisses amorphes Pulver dar, das sich, solange die Luftfeuchtigkeit noch nicht eingewirkt, leicht zerreiben liess.

Analyse:

Es ergaben 0,2268 gr Substanz 0,16715 gr AgBr.

Gefunden: 34,114% LiBr.

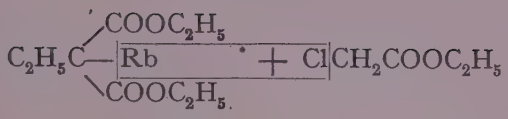
II. Über kolloidale Rubidiumhalogenide.

(Organosole und Organogele.)

Kolloidales Rudiumchlorid.

Rubidiumaethylmalonsäureester und Chloressigester.

0,4 gr metallisches Rubidium wurde in 20 gr Benzol mit einem kleinen Ueberschuss von Aethylmalonsäureester (1 gr) — berechnet auf 1 Atom Rubidium 0,8 gr — zusammengebracht. Es zeigte sich bereits in der Kälte, dass die Bildung des Rubidiumaethylmalonsäureesters unter Wasserstoffentwicklung stattfand. Um den Prozess vollständig zu Ende zu führen, wurde der Kolbeninhalt auf dem Wasserbad am Rückflusskühler ein wenig erwärmt. Es resultierte eine anfangs gelbe, später orange gefärbte nicht vollständig klare, aber immerhin homogene Lösung des Esters in Benzol. Kleine Teile verharzten. Nun wurde Chloressigester 0,7 gr (berechnet auf 1 Atom Rubidium 0,5765 gr) zugegeben und zwar in der Kälte. Es trat allmählich eine Umsetzung nach nebenstehender Gleichung ein, wobei das Rubidiumchlorid als reversibles Sol in Lösung war.



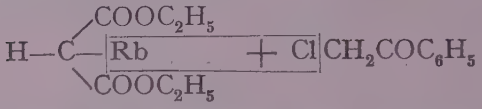
Bis zu einer Temperatur von 25° bis 27° ging die Solbildung vor sich. Dass man es in der Tat in der Benzolflüssigkeit mit dem Sol des Rubidiumchlorids zu tun hatte, konnte leicht auf folgende Weise nachgewiesen werden. Einige Tropfen der Flüssigkeit gaben mit Petrolaether eine deutliche Fällung. Dieser Niederschlag, der aus gelblichweissen Flocken bestand, hatte folgende Eigenschaften. Er löste sich glatt in Benzol und, was zur Bestimmung des Chloridgehaltes notwendig und wichtig war, er gab nach mehrmaligem Auswaschen mit Petrolaether in salpetersaurer Ausschüttelung mit Silbernitrat eine deutliche Chlorsilberreaktion. Als ich mit dem Organosol bis zu einer Temperatur von 45° ging, schied sich das ganze Rubidiumchlorid, mit adsorbierter organischer Substanz als gelatinöser Niederschlag aus der Benzollösung ab. Das in Benzol unlöslich gewordene Rubidiumhalogenid filtrierte ich unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom ab, wusch es allda mehrere Male mit Petrolaether und reinem Aether, trocknete den Niederschlag im Vacuum und analysierte das amorphe glänzend orangefarbene Pulver. Beim Lösen des Pulvers in salpetersäurehaltigem Wasser zum Zwecke der Chlorbestimmung hinterblieb auf dem Filter wie bei den Versuchen über die Lithiumhalogenide ein roter amorpher Rückstand von organischer Adsorptionssubstanz.

Analyse:

Es ergaben 0,5516 gr Substanz 0,3020 gr AgCl.

Gefunden: 58,140% RbCl.

Rubidiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon.



Während die Einwirkung des Aethylmalonsäureesters auf das Rubidiummetall schon bei geringer Erwärmung vor sich ging, musste bei dem Malonsäureester längere Zeit am Rückflusskühler erwärmt werden. Dadurch entstand eine trübe dunkelgelbe Lösung. Es wurden angewandt 0,28 gr Rubidiummetall in 25 ccm Benzol. Nach Lösung des Esters wurde 0,5 gr Chloracetophenon — berechnet 0,50613 gr auf 1 Atom Rubidium — in etwas Benzol gelöst und der kalten Flüssigkeit beigegeben. In der Kälte trat keine Reaktion ein, auch nicht nach längerem Schütteln. Erst bei Anwendung von etwas Wärme (30°) konnte man eine ganz geringe nicht wägbare Menge von kolloidalem Sol konstatieren. Die Bildung des Sols ging auch bei 40°, 50°, 60° nicht glatt von statten. Erst als der Kolben samt Inhalt aufs Wasserbad gestellt wurde und die heissen Wasserdämpfe den am Rückflusskühler befindlichen Kolben gehörig umspülten, trat nach 10 Minuten ein Farbenumschlag aus gelb in orange ein. Dabei blieb die Flüssigkeit noch $^1/_2$ Minute klar, dann wurde sie schnell bräunlich und zugleich schied sich ein rotbrauner Niederschlag ab. Das Rubidiumchlorid hatte sich als unlösliches Gel abgeschieden. Ich filtrierte den Niederschlag unter der Glasglocke ab, wusch ihn gehörig der Reihe nach mit Benzol, Petrolaether und Aether, trocknete ihn im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin und brachte ihn zur Wägung, um dann eine Chlorbestimmung zu machen. Das ge-

trocknete Gel stellte ein braunes amorphes, sehr hygroskopisches Pulver dar.

Analyse:

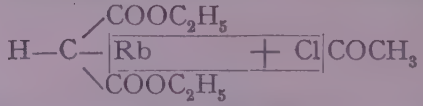
Es ergaben 0,2606 gr Substanz 0,1160 gr AgCl

Gefunden: 35,042 % RbCl.

Da sich auf diese Weise ein haltbares Sol des Rubidiumchlorids nicht herstellen liess und auch der Gehalt des Gels namentlich bei dem Versuch mit ω-Chloracetophenon ein verhältnismässig niedriger war, wurde versucht, ob es nicht möglich wäre über das Methylat zu einem beständigeren Sol zu kommen. Den Versuchen mit Rubidiummethylat waren solche vorausgegangen, die darauf hinausgingen, eventuell mit Rubidiummethylat zum Ziele zu gelangen. Eigentümlicherweise reagierte aber das Rubiummetall mit Aethylalkohol energischer als mit Methylalkohol, so dass schon eine geringe Anwesenheit von athmosphärischer Luftfeuchtigkeit genügte, um das mit dem Aethylalkohol zusammengebrachte Rubidiummetall zur Entzündung zu bringen. Die Zersetzung des Rubidiummetalls mit Methylalkohol zu Rubidiummethylat in einem Kolben von genügender Höhe und genügend engem Hals ging hingegen ohne Gefahr und so wurden denn die folgenden Versuche, soweit sie mit Hilfe eines Rubidiumalkoholates hergestellt wurden, stets mit Rubidiummethylat hergestellt. Für den folgenden Versuch wurde aus 0,28 gr Rubidiummetall und 30 gr Methylalkohol das Rubidiummethylat hergestellt; in dieses wurde ein Überschuss von Malonsäureester (1,5 gr) — berechnet auf 0,28 gr Rubidiummetall 0,525 gr Malonsäureester — eingetragen und aus dem ganzen Reaktionsgemisch der Methylalkohol abdestilliert. Der Rückstand, der eine weisse blättrig

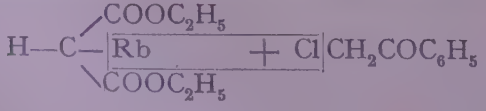
krystallinische Struktur zeigte, wurde im Wasserstoffstrom getrocknet und dann noch, um ja alle Spuren von Feuchtigkeit wegzubringen, 12 Stunden im Vacuum über Paraffin und Schwefelsäure getrocknet. Ein Lösungsmittel nach dem andern wurde für den Rubidiummalonsäureester versucht. Er erwies sich in Benzol, Xylol, Tetrachlormethan, Essigaether, Ligroin vollständig unlöslich. Es wurde nun versucht, den Ester in Alkohol zu lösen; dies ging allerdings, aber auf Zugabe einer grösseren Menge Benzol schied sich der Rubidiummalonsäureester in prachtvoll glänzenden nadelförmigen Blättchen wieder aus. Nur bei Anwendung von mindestens gleichen Teilen Alkohol und Benzol gelang es nach längerem Erwärmen eine dauernde Lösung herzustellen. Der noch vorhandene Rubidiummalonsäureester — nicht ganz 0,6 gr — wurde auf zwei Teile geteilt; beide Teile wurden auf die letztbeschriebene Art und Weise in Alkohol und Benzol gelöst.

Rubidiummalonsäureester und Acetylchlorid.



Die Lösung der einen Hälfte des vorstehend beschriebenen Rubidiummalonsäureesters wurde mit Acetylchlorid versetzt. Sofort gab es eine krystallinische Abscheidung von Rubidiumchlorid und es war also auf diesem Wege nicht zu einem kolloidalen Salz zu kommen.

Rubidiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon.



Die zweite Hälfte wurde mit 0,2 gr ω-Chloracetophenon versetzt. In der Kälte fand keine Reaktion statt und die wasserhelle Flüssigkeit blieb klar. Erst bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wurde die Flüssigkeit gelb, dann orange, aber von einer Umsetzung war nicht viel zu bemerken. Es bildete sich weder Sol noch Gel. Zur Vorsicht blieb der gut verschlossene Kolben noch $1^1/_2$ Tage stehen. Da zeigte sich denn eine Bildung einer geringen Suspension, die in der Flüssigkeit braun erschien, beim Abfiltrieren sich aber mit violetter Farbe auf dem Filter niederschlug. Das Filtrat mit viel Petrolaether versetzt, zeigte eine Opalescenz aber keine Abscheidung von amorphem Organosol oder -gel des Rubidiumchlorids. Der violette Rückstand wurde zuerst mit Petrolaether, dann mit Aether ausgewaschen, in salpetersäurehaltigem Wasser gelöst und mit $AgNO_3$ auf RbCl geprüft. Es entstand eine opalescierende Trübung, aber keine wägbare Fällung.

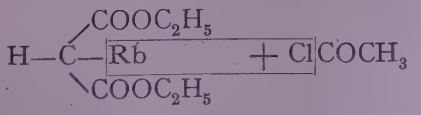
Da sich der in Alkohol gelöste Rubidiummalonsäureester so gut durch Benzol abscheiden liess, wurde nochmal eine kleine Portion dargestellt und die rein weissen Krystalle einer Sulfatbestimmung unterworfen.

Analyse:

Es ergaben 0,2012 gr Rubidiummalonsäureester
0,1351 gr Rb_2SO_4.

Gefunden: 64,020 % Rb. (Theor. 64,031 %.)

Rubidiummalonsäureester und Acetylchlorid mit 20 vol. procent. Benzollanolin als Schutzkolloid.



Analog dem Verfahren, das beim Lithium angewendet wurde, wurde auch hier vorgegangen. Zuerst stellte ich mir eine grössere Menge Rubidiummalonsäureester in reiner Form dar. Ein grösseres Stück Rubidiummetall 1,4 gr wurde in 50 ccm Methylalkohol gelöst. Dieser Lösung wurde etwas mehr als die nötige Menge (3 gr) — berechnet auf 1,4 gr Rubidiummetall sind 2,627 gr — Malonsäureester zugegeben, der überschüssige Methylalkohol verdampft und der Rückstand im Wasserstroffstrom getrocknet. Das staubtrockene Produkt wurde in heissem Aethylalkohol wieder gelöst und der Lösung dann soviel Benzol zugegeben, dass der Ester krystallinisch aus der klaren vorher filtrierten Lösung ausfiel. Er wurde getrocknet, nachdem er gut mit reinem thiophenfreien Benzol ausgewaschen worden und im Schwefelsäureexsikkator über Paraffin aufbewahrt. Von diesem reinen Ester kamen 1,55 gr für diesen Versuch in Anwendung. Sie wurden zu feinem Pulver zerrieben, mit Benzollanolinlösung 0,5/15.0 versetzt und etwas mehr als die berechnete Menge Acetylchlorid (0,8 gr) hinzugegeben — berechnet war 0,4991 gr —. Nach dreistündigem Stehen entstand eine klare dunkelgelbe Lösung, die eine für das Organosol typische Opaleszenz zeigte. Diese Lösung gab mit Petrolaether eine glatte Fällung des gelösten reversiblen Rubidiumchlorids zu festem Organosol. Der gelblich weisse, amorphe, flockige Niederschlag war klar in Benzol löslich. Um das Organosol möglichst rein zu bekommen, fällte ich den ganzen Kolbeninhalt, goss nach dem Absetzen des festen Organosols die klare überstehende gelbe Flüssigkeit so gut wie möglich ab, löste dann das feste Sol wieder in reinem Benzol

und fällte nochmals mit Petrolaether. Dieses Sol, das infolge geringer Spuren von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre bereits anfing, in den irreversiblen Zustand überzugehen, wurde unter der Filtrierglocke im Wasserstoffstrom mehrere Male mit Petrolaether gründlich gewaschen, alsdann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Das getrocknete Gel war fast rein weiss und stellte eine amorphe, leicht zerreibliche Masse dar, die sich in Wasser bis auf einen ganz geringen Rückstand von organischer Substanz leicht löste.

Analyse:

Es ergaben 0,5361 gr Substanz 0,6084 gr AgCl.
Gefunden 95,728% RbCl.

Für die Rubidiumbestimmung wurde in einem noch übrigen Teil der Substanz das Rb als Sulfat gewogen. Es ergaben sich:

Analyse:

Aus 0,13402 gr Substanz 0,1414 gr Rb_2SO_4.
Gefunden 67,540% Rb als Sulfat (Theoret. 64,031%.)

Rubidiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon mit Lanolinbenzol als Schutzkolloid.

Da der Versuch mit Rubidiummalonsäureester und Acetylchlorid mit Lanolin als Schutzkolloid ein gutes Resultat gegeben hatte, versuchte ich denselben Gang mit ω-Chloracetophenon durchzumachen. 0,5 gr Rubidiummalonsäureester wurden als feines Pulver in eine 5 proc. Benzollanolinlösung gebracht, diesem Gemisch 0,4 gr ω-Chloracetophenon beigefügt und das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflusskühler bis zum Sieden des Benzols erhitzt, da in der Kälte

eine Reaktion oder Lösung nicht bemerkt werden konnte. Nach längerem Kochen trat in der Flüssigkeit zwar ein Farbenumschlag von gelb in graubraun ein, aber eine Reaktion im gewünschten Sinne fand nicht statt, weder Sol- noch Gelbildung. Um das Rubidiumsalz nicht zu verlieren, versuchte ich, da das ω-Chloracetophenon nicht einwirkte, die zur Umsetzung nötige Menge Benzoylbromid in Reaktion zu bringen, aber auch dieser Versuch verlief negativ.

Um auf einem anderen Wege zum gewünschten Ziele zu gelangen, ging ich nun nicht mehr vom Rubidiummetall, sondern vom Carbonat aus. Aus dem Rubidiumkarbonat wurde mit Essigsäure das Acetat hergestellt, das sich aus der wässerigen Lösung beim Abdampfen in kleinen weissen, sehr hygroskopischen Blättchen abschied. Diese Krystalle von Rubidiumacetat wurden in einem Porzellanmörser zu feinem Pulver zerrieben und dieses Pulver zur Vertreibung des Krystallwasers mehrere Stunden bei einer Temperatur von 110° getrocknet.

Rubidiumacetat und Aethylchlorid mit 20 procentigem Benzollanolin als Schutzkolloid.

Bei einem ersten Versuch dieser Art verfuhr ich folgendermassen. 2 gr gepulvertes entwässertes Rubidiumacetat wurden in 2% Benzollanolin gebracht, $1^1/_2$ Molekule Acethylchlorid (1,622 gr) zugegeben und das Ganze auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Selbst nach längerem Kochen zeigte sich in der Benzollanolinflüssigkeit keine Spur von Lösung oder Bildung eines kolloidalen Produktes. Bei der Prüfung des in der Benzolflüssigkeit ent-

haltenen weissen Pulvers zeigte es sich, dass sich das Acetat zu Rubidiumchlorid umgesetzt, ohne vorher irgendwie in Lösung gegangen zu sein. Bei der Prüfung auf Löslichkeit reinen Rubidiumacetats in diversen organischen Lösungsmitteln zeigte es sich, dass das Acetat gut in absolutem Aethylalkohol löslich war und auf Zugabe von Benzol aus dieser alkoholischen Lösung keine Fällung eintrat; darauf wurde nun der zweite Versuch gegründet.

1 gr Rubidiumacetat wurde in 10 ccm absolutem Alkohol gelöst; dieser Lösung wurde sodann beigegeben: 27 ccm einer 20 proc. Benzollanolinlösung und eine Lösung von 1 gr Acetylchlorid in 5 ccm Benzol. Das Ganze gut durchgeschüttelt ergab bereits in der Kälte die Bildung eines klaren Rubidiumchloridsols. Beständig war dieses Sol allerdings nicht. Bereits nach 5 Minuten begann die Gelbildung und nach weiteren 5—6 Minuten war alles Rubidiumchlorid als rein weisses Gel abgeschieden. Dieses Gel wurde nun folgendermassen behandelt. Zuerst gab ich noch Petrolaether in die Benzolflüssigkeit, goss dann von dem Gel so gut als möglich ab, gab nochmals Petrolaether zu, brachte dann die ganze Masse aufs Filter, wusch mit Petroläther gut nach und trocknete den Niederschlag im Vacuum über Schwefelsäure. Das so erhaltene Pulver besass eine weisse Farbe, eine vollkommen amorphe Struktur und löste sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit. Wie alle bisherigen Gele musste auch dieses peinlich vor Feuchtigkeit bewahrt werden.

Analyse:

Es ergaben 0,4608 gr Substanz 0,5412 gr AgCl.

Gefunden: 99,072 % RbCl.

Rubidiumacetat mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid und Benzoylchlorid.

1,2 gr Rubidiumacetat wurden in 7,5 ccm Aethylalkohol gelöst. Es trat dabei keine vollständige Lösung ein; erst auf Zugabe von 24 ccm 20 vol. proc. Benzollanolin hatte man eine klare dunkelgelbe Lösung. Diese Lösung wurde mit etwas mehr als der aequimolekularen Menge Benzoylchlorid (1,70 gr) versetzt — theor. treffen 1,536 gr — und das Ganze sofort gut verschlossen. Es entstand eine ganz schwache Trübung bei dem Zusammenbringen der einzelnen Substanzen. Die Flüssigkeit zeigte die typischen Eigenschaften einer kolloiden Lösung im auf- und durchfallenden Licht. Mit Petrolaether entstand ein dichter, weisser, amorpher Niederschlag, der sich dreimal nacheinander in Benzol glatt lösen und mit Petrolaether wieder ausfällen liess. Dass man es tatsächlich mit kolloidalem Rubidiumchlorid zu tun hatte und nicht mit organischer Substanz, wurde in bekannter Weise mit $AgNO_3$ nachgewiesen. Nach etwa 10 Minuten bis $^1/_4$ Stunde zeigte sich der Beginn der Gelbildung, die sehr rasch zunahm und nach wenigen Minuten war das ganze Sol in schneeweisses Gel verwandelt, über dem eine klare gelbe Flüssigkeit stand. Die letztere wurde abgegossen, der weisse Niederschlag viermal mit Petrolaether versetzt und dieser dann immer wieder abgegossen. Zuletzt brachte ich das Gel aufs Filter, wusch es unter der Filtrierglocke noch mehrere Male mit Petrolaether, trocknete im Vacuum über Schwefelsäure und analysierte die rein weisse amorphe, in Wasser klar lösliche Substanz.

Analyse:

Es ergaben 0,7120 gr Substanz 0,8432 gr AgCl.

Gefunden: 99,918% RbCl.

Rubidiumacetat und Benzoylchlorid mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid. (Abgeändert. Meth.)

Die Wiederholung des vorigen eigentlich bis jetzt am besten verlaufenen Versuchs geschah aus folgendem Grunde: Nachdem sich die Bildung des klaren, im auffallenden Licht opalescierenden Organosols im wohlverschlossenen Kolben vollzogen, wurde die Herstellung des festen Organosols immer nur in kleinen Mengen versucht. Es wurden aus der Hauptflüssigkeit so rasch wie möglich, um die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft auszuschliessen, ein paar Cubikcentimeter in ein Reagenzglas gegeben und damit die Lösungs- und Fällungsbedingungen studiert. Es fragte sich aber nun, wie lange auch eine grössere Menge festen Organosols haltbar sein würde. 1 gr Rubidiumacetat wurde in 7,5 ccm absolutem Alkohol gelöst. Dieser Lösung wurden 22 ccm einer 20 vol. procentigen Benzollanolinlösung und die aequimolekulare Menge Benzoylchlorid (0,9723 gr) beigegeben. Das Ganze gut durchgeschüttelt, gab eine im durchfallenden Licht fast klare Lösung, die sich 10 Minuten lang unverändert hielt. Als sich nach dieser Zeit an den Wandungen des Kolbens der Eintritt der Gelbildung durch Gelatinieren bemerkbar machte, wurde sofort Petrolaether zugegeben und so das ganze gelöste Sol ausgefällt. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und versucht, die ganze Masse des Niederschlags in reinem Benzol wieder zu lösen. Was bei

mehreren Reagenzglasproben des vorigen Versuches glatt gelungen, konnte hier nur mehr teilweise erreicht werden. Ein beträchtlicher Teil des Niederschlages war bereits in benzolunlösliches Gel übergegangen. Es wurde nun wieder Petrolaether zugegeben, um eine vollständige Fällung zu haben. Der weisse Niederschlag wurde mehrmals mit Petrolaether unter der Filtrierglocke im Wasserstoffstrom gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet und das resultierende weisse, amorphe Pulver analysiert. Beim Lösen der Substanz in Wasser blieb auf dem Filter ein ganz geringer brauner Rückstand von organischer Substanz.

Analyse:

Es ergaben 0,6597 gr Substanz 0,70692 gr AgCl.

Gefunden: 94,65% RbCl.

Rubidiumacetat und Benzoylbromid mit 20 vol. procent. Benzollanolin als Schutzkolloid.

1 gr Rubidiumacetat wurde in 7,5 ccm absolutem Aethylalkohol gelöst, in diese Lösung eine 20 vol. procentige Benzollanolinlösung (25 ccm) gegeben und diesem Gemisch unter Eiskühlung die zur Umsetzung nötige aequimolekulare Menge Benzoylbromid (1,262 gr) beigegeben. Reaktion im gewünschten Sinne fand statt. Im ersten Moment trat keine Gelisierung des gebildeten Organolos ein, aber lange hielt sich das Sol nicht. Schon beim Zusammenbringen der Componenten war eine schwache Trübung eingetreten und nach ungefähr einer halben Minute fiel das Gel des Rubidiumbromids in weissen amorphen Flocken aus. Die überstehende gelbe klare Flüssigkeit zeigte nach dem Absetzen keine Spur von Rubidiumsalz mehr.

Sie wurde abgegossen, der Niederschlag mehrmals mit trockenem Petrolaether dekantiert, dann aufs Filter gebracht, unter der Filtrierglocke nochmals gründlich mit Petrolaether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das auf diese Weise erhaltene amorphe weisse Pulver löste sich im Wasser leicht auf und hinterliess bei Anwendung geringer Mengen unwägbare Mengen org. Substanz.

Analyse:

Es ergaben 0,8847 gr Substanz 1,0028 gr AgBr.

Gefunden: 99,814 % RbBr.

Rubidiumacetat in Pyridin und Aceton und Benzoylchlorid mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid.

1 gr Rubidiumacetat wurde zuerst in 7,5, dann 15, zuletzt 30 ccm reinem vorher über metallisches Natrium destillierten Pyridin zu lösen versucht. Trotz längerem Erhitzen am Rückflusskühler trat keine Lösung ein. Es wurde nun nach und nach bis zu 30 ccm Aceton beigegeben. Im ersten Augenblick schien sich das Rubidiumacetat zu lösen, bei genauerem Zusehen aber zeigte es sich, dass keine Lösung sondern nur eine Suspension eingetreten war. In diese Suspension wurde nun das Benzoylchlorid gegeben. Es entstand eine trübe dunkelgelbe Flüssigkeit. Diese zeigte bei einem Reagenzglasversuch auf Zusatz von Petrolaether eine weissliche Trübung, aber keine Fällung. Bis zum nächsten Tag hatte sich ein feiner weisser Niederschlag abgesetzt, der mittelst Platinchlorwasserstoffsäure auch als Rubidiumsalz identifiziert werden konnte. Als ich jedoch bei der Hauptportion des Versuches eine Fällung mit Petrolaether vornahm und die starkweisse Trübung bis zum nächsten Tag

absetzen lassen wollte, bekam ich kein weisses Pulver, sondern Oeltröpfchen, aus denen sich das Rubidiumsalz auch im Vacuum über Schwefelsäure nicht abscheiden liess. Der Versuch mit Pyridin war gemacht worden, um den Aethylalkohol zu umgehen, der die Beständigkeit eines eventuell gebildeten Organosols erheblich herabdrückt; aber der Versuch misslang. Es wurde noch ein anderer Versuch, diesmal mit salzsaurem Pyridin gemacht.

Rubidiumacetat mit salzsaurem Pyridin und 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid.

Es musste zuerst salzsaures Pyridin hergestellt werden und zwar wurde hiezu trockenes Salzsäuregas in Pyridin geleitet. Das Pyridin befand sich in Eis verpackt und war zu $^1/_3$ mit reinem absoluten Aether verdünnt. Nach viertelstündigem Einleiten von Salzsäuregas fiel das salzsaure Pyridin als fein krystallinisches aus feinen Nädelchen bestehendes Pulver aus. Es wurde von dem Aether abfiltriert, mehrere Male mit frischem absoluten Aether gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Auf 0,5 gr Rubidiumacetat trafen 0,39951 gr salzsaures Pyridin. Diesmal kam wieder Aethylalkohol als Lösungsmittel zur Anwendung. Das Rubidiumacetat wurde in 7,5 ccm Alkohol gelöst, in die alkoholische Lösung 25 ccm 20 vol. proc. Benzollanolin gegeben und diesem Gemisch das in 2 ccm Aethylalkohol gelöste Pyridinsalz beigefügt. Fast momentan fand eine Umsetzung zwischen den beiden Componenten statt, aber sofort fiel das in Benzol unlösliche Gel aus. Dieses wurde dann abfiltriert, unter der Glasglocke gewaschen, im Vacuum getrocknet und das weisse amorphe leicht zerreibliche Pulver analysiert.

Analyse:

0,4312 gr Substanz gaben 0,5108 gr AgCl.

Gefunden: 98,082 % RbCl.

Rubidiumacetat und Chloraceton mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid.

1 gr Rubidiumacetat wurde in 7,5 ccm Aethylalkohol gelöst, dieser Lösung 25 ccm 20 vol. procent. Benzollanolinlösung beigegeben, und diese Mischung mit der aequimolekularen Menge Chloraceton (0,66 gr) versetzt. Die dunkelbraungelbe Flüssigkeit zeigte in der Kälte keine Veränderung. Selbst nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen der Reaktionsprodukte auf dem Wasserbade am Rückflusskühler konnte keine Bildung von Rubidiumchlorid nachgewiesen werden. Erst nach dieser Zeit trat eine Trübung ein und das Chloraceton wirkte in dem Sinne ein, dass sogleich die Abscheidung von irreversiblem Rubidiumchlorid in braunen amorphen Flocken erfolgte. Das Gel wurde abfiltriert, im Wasserstoffstrom unter der Glasglocke mit Petrolaether gut gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Das trockene amorphe Rubidiumsalz hatte eine dunkelbraune Farbe und löste sich in mit Salpetersäure angesäuertem Wasser unter Hinterlassung eines braunen Rückstandes mit gelber Farbe leicht auf.

Analyse:

Es ergaben 0,2668 gr Substanz 0,2524 gr AgCl.

Gefunden: 79,80 % RbCl.

Rubidiumacetat und Benzoylchlorid mit 20 % Benzolcolophonium als Schutzkolloid.

Aehnlich wie beim Lithium sollte auch beim Rubidium die Schutzwirkung des Colophoniums versucht

werden. 0,5 gr Rubidiumacetat wurden in 7,5 gr absolutem Alkohol gelöst und dieser Lösung 35 ccm einer 20 procent. Colophoniumbenzollösung beigegeben; dann wurde die aequimolekulare Menge (0,4861 gr) Benzoylchlorid hinzugefügt. Die Flüssigkeit blieb während eines Zeitraumes von fünf Stunden ganz klar, ohne abzusetzen. Dann aber bildete sich auf dem Boden des Kolbens allmählich eine beinahe flüssige Gallerte, die vollständig durchsichtig war. Von dieser wurde die überstehende klare gelbe Flüssigkeit in einen trockenen Kolben abgegossen und dieser Kolben sofort wieder fest verschlossen. Die Gallerte selbst wurde mit frischen trockenen, thiophenfreien Benzol versetzt, umgeschüttelt und es resultierte eine stark blau opalescierende Flüssigkeit, die mit Aether-Petrolaether einen feinen weissen Niederschlag gab, der als Rubidiumchlorid identifiziert werden konnte. Die von dem Gel abgegossene Flüssigkeit zeigte auf Zugabe gleicher Teile Aether und Petrolaether auch einen reichen Gehalt an Rubidiumchlorid und hatte man es also bei dem gelatinösen Niederschlag mit einer Art von flüssigem Gel zu tun wie es C. Paal und G. Kühn[1]) bei kolloidalem Chlornatrium und C. Paal und K. Zahn[2]) bei kolloidalem Chlorkalium auch gefunden. Das klare Sol schied nach weiteren drei Stunden abermals einen Teil seines Sols als flüssiges Gel ab. Eine halbe Stunde später hatte sich alles in der Flüssigkeit enthaltende Sol als Gel abgeschieden. Die beiden flüssigen Gele wurden absitzen gelassen, die überstehenden Flüssigkeiten abgegossen, die Gele alsdann mit gleichen Teilen Aether und

1) Berichte d. d. chem. Gesellsch. **41**, 51—57, 1908.
2) Berichte d. d. chem. Gesellsch. **42**, 277—300, 1909.

Petroläther versetzt, das abgeschiedene weisse amorphe Rubidiumchlorid mehrmals unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom mit Aether-Petrolaether gewaschen und dann im Vacuum über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet. Bezüglich der Menge und Concentration der Benzolcolophoniumlösnng ist noch zu bemerken, dass eine schwächere Lösung das Sol nicht halten kann. Ebenso ist die vorgeschriebene Menge als Minimum einzuhalten. Nimmt man z. B. von der 20 % Benzolcolophoniumlösung statt 35 ccm blos 20 ccm für die angewendete Menge Rudiumacetat, so tritt sofort nach Beigabe des Benzoylchorids eine Fällung des Chlorids in weissen amorphen Flocken ein und man bekommt weder ein Sol noch die flüssige Modifikation des Gels.

Die Analyse des aus der Benzolcolophonium zuerst ausgefallenen flüssigen Geles ergab:

Analyse:

Es ergaben 0,1286 gr Substanz 0,1506 gr AgCl.

Gefunden: 98,70 % RbCl.

Die Analyse des zweiten, drei Stunden später aus der Benzolcolophoniumlösung ausgefallenen Geles ergab:

Analyse:

Es ergaben 0,1112 gr Substanz 0,1301 gr AgCl.

Gefunden: 98,833 % RbCl.

Die beiden Gele stellten, über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet, weise amorphe Pulver dar, die sich in Wasser leicht lösten unter Abscheidung einer geringen Menge adsorbierter organischer Substanz.

III. Über kolloidale Caesiumhalogenide

Organosole und Organogele.

Caesiummalonsäureester und Acetylchlorid (Vorversuch).

Um sich vorerst über das Verhalten des Caesiummetalls gegenüber Malonsäureester und einer organischen passenden Chlorverbindung zu orientieren, wurde zuerst ein Versuch mit Acethylchorid und dann noch ein solcher Versuch mit Chloracetophenon ausgeführt. Was den ersten Versuch betrifft so verlief derselbe folgendermassen. Etwas Caesiummetall wurde mit Malonsäureester in etwas Benzol zusammengebracht. In der Kälte fand keine kräftige Reaktion statt. Beim Erwärmen konnte man jedoch eine deutliche Gasentwickelung konstatieren. Da der Malonsäureester scheinbar nicht im Ueberschuss war, fiel ein weisser flockiger Niederschlag von Caesiummalonsäureester aus, der sich aber in einem geringen Ueberschuss von Malonsäureester wieder löste. In diese Lösung wurden einige (2) Tropfen Acetylchlorid gegeben, es trat jedoch keine Solbildung ein. Im Augenblick, wo die beiden Componenten aufeinander trafen, fiel das Caesiumchlorid in weissen amorphen Flocken als unlösliches Gel aus.

Caesiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon (Vorversuch).

Der zweite Versuch mit ω-Chloracetophenon verlief folgendermassen. Etwas metallisches Caesium wurde mit 3 ccm Benzol und einigen Tropfen Malonsäureester zusammengebracht. Im Ueberschuss des Malonsäureesters löste sich der zuerst ausfallende Caesiummalonsäureester. Nach Umsetzung des Com-

ponenten wurde etwas Chloracetophenon, gelöst in wenig Benzol, beigegeben. In der Kälte trat keine Veränderung ein. Als aber das Ganze schwach erwärmt wurde, trat Abscheidung eines amorphen rotgelben Pulvers ein, das sich als irreversibles Gel erwiess.

Caesiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon.

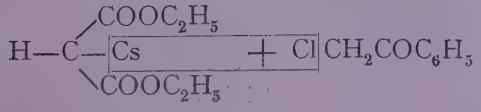
0,1 gr Caesiummetall wurde in 10 ccm reines Benzol gebracht, ein Ueberschuss von Malonsäureester (0,25 gr) — berechnet sind auf 1 Atom Caesium 0,1204 gr — zugegeben und das Ganze am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung setzte sich das Metall mit dem Malonsäureester um und es resultierte eine klare hellgelbe Flüssigkeit. In die brachte ich die aequimolekulare Menge Chloracetophenon (0,1163 gr). Es wurde wieder am Rückflusskühler erwärmt und es entstand wieder das rotgelbe amorphe Gel. Dieses wurde abfiltriert, mit Petrolaether unter der Filtrierglocke gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und das resultierende amorphe braunrote Pulver analysiert.

Analyse:

Es ergaben 0,1639 gr Substanz 0,0641 gr AgCl.

Gefunden: 45,917% CsCl.

Caesiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon mit 20 vol. procent. Benzollanolin als Schutzkolloid.



Da ohne Schutzkolloid zu keinem Sol zu kommen war, wurde auch hier eine Lösung von Benzollanolin zu Hilfe gezogen. 0,25 gr Caesiummetall wurden in reinen trockenen Methylalkohol eingetragen. Die Bildung des Methylats vollzog sich unter stürmischer Wasserstoffentwickelung. In die wasserklare Lösung wurde ein kleiner Ueberschuss von Malonsäureester (0,4 gr) — berechnet auf 0,25 gr Caesiummetall 0,3010 gr — gegeben, dann der Methylalkohol abdestilliert und der zurückbleibende gelblichweisse Caesiummalonsäureester im Wasserstoffstrom getrocknet. Das staubtrockene gepulverte Präparat wurde mit 10 ccm 20 vol. procent. Benzollanolin versetzt und die doppelt aequimolekulare Menge Chloracetophenon beigegeben (0,5815 gr). In der Kälte trat keine Reaktion ein. Erst beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zeigte sich eine Veränderung. Zuerst schlug die hellgelbe Farbe der Benzolflüssigkeit allmählich in braun um, ohne dass aber dabei irgend eine Solbildung stattfand. Es wurde nun nach und nach bis zu 75 ccm Benzollanolin zugegeben, um so vielleicht eine Lösung der in der Benzolflüssigkeit schwimmenden festen Caesiumverbindung herbeizuführen. Dies war aber trotz Erhitzens nicht zu erreichen. Der am Anfang gelblichweise Caesiummalonsäureester hatte allmählich eine graubraune Farbe angenommen und bei einer qualitativen Untersuchung des graubraunen Pulvers zeigte es sich, dass sich der Ester zu Caesiumchlorid in Gelform umgesetzt hatte, ohne vorher ein reversibles Kolloid gebildet zu haben. Der Rückstand wurde nicht weiter analysiert.

Caesiummalonsäureester und ω-Chloracetophenon mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid (Abgeändert. Versuch).

0,25 gr metallisches Caesium wurden in 10 ccm reinen getrockneten Methylalkohol gebracht. Das in Methylalkohol gelöste Caesiummethylat wurde soweit von dem überschüssigen Methylalkohol befreit, dass es gerade noch in Lösung blieb. Nun wurde etwas mehr als die berechnete Menge Malonsäureester (0,4 gr) — theoretisch 0,3010 gr — zugegeben und 20 ccm 20 vol. procent. Benzollanolin hinzugegeben. Diese Mischung versetzte ich mit der aequimolekularen Menge ω-Chloracetophenon, das in 5 ccm Benzoyl gelöst war. In der Kälte trat keine Aenderung ein. Nach längerem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler verfärbte sich die Flüssigkeit allmählich von gelb in orange, dann in rot und zuletzt konnte man die allmähliche Bildung und Abscheidung eines blauen Niederschlages bemerken. Nach Bildung des Niederschlag hatte die überstehende Flüssigkeit eine grünliche Farbe. Das ausgefallene Produkt erwies sich unter dem Mikroskop als feines weisses regulär krystallisiertes Pulver, dem ein blauer Farbstoff beigemengt war, der, wenn auch schwer, mit Aether ausgewaschen werden konnte. Die Krystalle selbst bestanden aus Caesiumchlorid. Die grüne Lösung, die von dem blaugefärbten Niederschlag abgegossen worden, zeigte einen geringen Gehalt an Caesiumorganosol. Die Menge war aber so klein, dass dieselbe nicht analysiert werden konnte.

Caesiummethylat und Choraceton mit 20 vol. procentigem Benzollanolin als Schutzkolloid.

0,25 gr Caesiummetall wurden in 20 ccm Methylalkohol gelöst und der letztere soweit abdestilliert, dass das Metall gerade noch in Lösung blieb. Diese Lösung wurde mit 25 ccm 20 vol. proc. Benzollanolin versetzt und etwas mehr als die aequimolekulare Menge Chloraceton 0,2 gr (theor. 0,1741 gr) zugegeben. In der Kälte blieb die hellgelbe Flüssigkeit unverändert. Nach Verlauf von 2 Stunden wurde am Rückflusskühler gelinde auf 50° erwärmt. Bei dieser Temperatur begann nach kurzer Zeit die Abscheidung eines weissen krystallinischen Pulvers, das sich als Caesiumchlorid erwies. Auf diese Weise war es also nicht einmal möglich zu einem Gel des Caesiumchlorids zu kommen.

Caesiummalonsäureester und Benzoylchlorid mit 30% Benzolcolophonium als Schutzkolloid.

0,25 gr metallisches Caesium wurden wieder mit 20 ccm Methylalkohol in Methylat übergeführt, dieses Methylat mit 0,4 gr Malonsäureester — berechnet sind auf 1 Atom Caesium 0,3010 gr Ester — zu Caesiummalonsäureester umgesetzt, dann der überschüssige Alkohol soweit abdestilliert, dass der Ester gerade noch in Lösung blieb und dann 25 ccm einer 30% Benzolcolophoniumlösung beigegeben. Es entstand eine gelbe Lösung, die mit etwas mehr als der nötigen Menge Benzoylchlorid versetzt wurde (0,3 gr) — theoretisch träfe 0,2642 gr Benzoylchlorid —. Die dunkelgelbe klare Lösung wurde nach ungefähr 1 Minute schwach getrübt. In dieser Lösung war es

nun möglich neben ganz wenig Gel einen reichlichen Gehalt als kolloidalem Caesiumorganosol zu konstatieren. Mit gleichen Teilen Aether und Petrolaether liess sich das gelöste Organnsol als festes Sol erhalten, welch letzteres als feiner weisser Niederschlag den Boden des Reaktionskolbens bedeckte. In reinem Benzol war der Niederschlag, soweit er als reversibles Produkt vorhanden war, glatt löslich. Recht lange konnte das Gel aber nicht gehalten werden. Nach ungefähr 4 Minuten begann eine reichliche Gelabscheidung und in kurzer Zeit war alles Sol in Gel verwandelt. Das weisse Gel wurde auf ein Filter gebracht, unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aether und Petrolaether gut ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysiert. Seiner äusseren Beschaffenheit nach stellte das staubtrockene Gel ein amorphes, leicht zerreibliches Pulver dar, das sich im Wasser unter minimaler Abscheidung von organischer Adsorptionssubstanz klar und leicht löste.

Analyse:

Es ergaben 0,1141 gr Substanz 0,0968 gr AgCl.

Gefunden: 99,853 % CsCl.

Caesiumacetat, Benzoylchlorid und 20 % Benzolcolophonium als Schutzkolloid.

Nach Herstellung von wasserfreiem Caesiumacetat aus Caesiumhydroxyd und Essigsäure, wurde 1 gr des Salzes in möglichst wenig Aethylalkohol gelöst, 25 ccm einer 20 % Colophoniumbenzollösung beigegeben und die für 1 gr Caesiumacetat nötige Menge Benzolchlorid hinzugefügt (0,73248 gr). Es entstand sofort eine schwache Trübung. Die zuerst klare gelbe

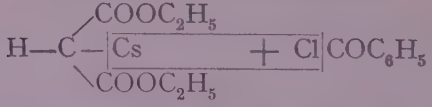
Lösung wurde undurchsichtig und schon nach einer halben Minute konnte man eine starke Abscheidung von weissen amorphen Flocken bemerken. Das kolloidale Chlorid hatte sich zwar gebildet, aber es war gleich das unlösliche irreversible Gel entstanden. Nach dem Absetzen des Niederschlages konnte in der klaren überstehenden gelben Flüssigkeit nicht mehr die geringste Spur eines Caesiumsalzes nachgewiesen werden. Die klare Benzollösung wurde nun abgegossen, der Niederschlag auf ein Filter gebracht, unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom mit einer Mischung aus gleichen Teilen Aether-Petrolaether gut ausgewaschen, im Vaccum über Schwefelsäure getrocknet und das resultierende amorphe weisse Pulver analysiert.

Analyse:

Es ergaben 0,7584 gr Substanz 0,6420 gr AgCl.

Gefunden: 99,34 % CsCl.

Caesiummalonsäureester und Benzoylchlorid mit 30 % Benzolcolophonium als Schutzkolloid.



0,25 gr Caesiummetall wurden mit Methylalkohol zu Caesiummethylat verarbeitet, alsdann der Methylalkohol abdestilliert und der gelblichbraune amorphe Rückstand im Wasserstoffstrom getrocknet. Dem so erhaltenen Caesiummethylat wurde die aequimolekulare Menge Malonsäureester 0,3010 gr zugegeben. Beim gelinden Erwärmen setzte sich die gelblichbraune Masse mit dem Ester zu einer dunkelgelben Flüssigkeit um, die sich mit 30 ccm einer 30 % Benzolcolophoniumlösung

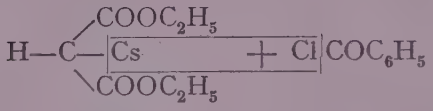
klar mischte. Nun wurde etwas mehr als die berechnete Menge Benzolchlorid zugegeben. (Berechnet wurde 0,2657 gr, angewendet 0,3 gr.) Beim Zusammenbringen der Componenten blieb die Flüssigkeit sowohl im auffallenden, wie auch im durchfallenden Lichte ohne äussere Wärmezufuhr vollständig klar. Bei gelindem Erwärmen trat dann die typische Erscheinung einer Kolloidlösung deutlich zu Tage: Im auffallenden Licht vollständig undurchsichtig und stark opaleszierend, im durchfallenden Lichte klar uud durchsichtig. Dass sich reversibles Caesiumchlorid gebildet, konnte mit einer Mischung aus āā-Petrolaether und Aether nachgewiesen werden. Der amorphe weisse Niederschlag löste sich fast vollständig wieder in reinem Benzol. Ein kleiner Teil war allerdings während der Fällung bereits in unlösliches Gel übergegangen — durch den während der Ausführung der Reaktion nicht zu vermeidenden Zutritt von Luftfeuchtigkeit —. Im verschlossenen Kolben hielt sich die kolloidale Lösung des Organosols mehrere Stunden. Ich fällte aus der Benzollösung das kolloidale Caesiumchlorid mit einer Mischung aus gleichen Teilen Petrolaether und Aether aus, brachte es aufs Filter und wusch den Niederschlag unter der Filtrierglocke im Wasserstoffstrom mit Aether-Petrolaether und reinem Aether gründlich aus, trocknete im Vacuum über Schwefelsäure und analysierte das grauweisse amorphe Gel, das in salpetersäurehaltigem Wasser fast ganz löslich war. Auf dem Filter blieb ein bräunlicher Rückstand, der aber keine Spur eines Caesiumsalzes mehr enthielt.

Analyse:

Es ergaben 0,1272 gr Substanz 0,1043 gr AgCl.

Gefunden: 98,44 % CsCl.

Caesiummalonsäureester und Benzoylchlorid mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid.



Auch bei diesem Versuch ging ich wieder von 0,25 gr Caesiummetall aus, das zu Caesiummethylat umgesetzt wurde. Nach Abdestillierung des Methylalkohols und Trocknen der Substanz im Wasserstoffstrom wurde das gelblichbraune amorphe Caesiummethylat mit 0,57 gr Malonsäureester zusammengebracht. Nach gelindem Erwärmen resultierte wieder eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die diesmal mit 25 gr einer 20 vol. proc. Benzollanolinlösung versetzt wurde. Schon von Anfang an war diese Lösung nicht so klar, wie bei Anwendung von Benzolcolophonium. Da das Ganze fast zwei volle Tage ruhig stehen blieb, bildete sich ein geringer Bodensatz, wodurch dann die überstehende Flüssigkeit klar wurde. (Abscheidung von Caesiummalonsäureester.) Als die auf das metallische Caesium berechnete Menge Benzoylchlorid zugegeben wurde (0,2657), trat nach gelindem Erwärmen Reaktion ein. Dies zeigte sich hauptsächlich darin, dass die schon vor Zugabe des Säurechlorids vorhandene Trübung abnahm, was sich durch sogenannte Peptisation des Caesiumchlorids zur Organosolform erklären lässt. Durch Petrolaether entstand zwar in der Benzollanolinlösung eine Trübung, aber von einer direkt flockigen amorphen Ausfällung konnte man nicht sprechen. Es schien fast als ob hier der Petrolaether gar nicht im Stande wäre, als indifferenter Körper eine Ausfällung des gebildeten

kolloidalen Chlorids hervorzurufen. Ich stellte den Kolben bei Seite und da zeigte es sich, dass die petrolaetherhaltige Flüssigkeit doch allmählich einen wenn auch sehr feinen Niederschlag absetzte. Nach Verlauf mehrerer Stunden wurde dieser abfiltriert, unter der Glasglocke mit Petrolaether und Aether im Wasserstoffstrom gründlich ausgewaschen, getrocknet und das so entstandene graugrüne amorphe sehr hygroskopische Gel analysiert.

Analyse:

Es ergaben 0,1452 gr Substanz 0,09150 gr AgCl.

Gefunden: 73,932 % CsCl.

Caesiumaethylmalonsäureester und Benzoylchlorid mit 30 % Benzolcolophonium als Schutzkolloid.

Nach Herstellung des Methylates aus 0,25 gr Caesiummetall wurde der Alkohol abdestilliert, der gelblichbraune Rückstand im Wasserstoffstrom getrocknet und die berechnete Menge Aethylmalonsäureester (0,318 gr) zugegeben. Nach gelindem Erwärmen entstand eine dunkelgelbe klare Flüssigkeit, die sich mit 30 ccm einer 30 % Benzolcolophoniumlösung klar mischen liess. Dieser klaren Lösung des Caesiummalonsäureesters wurde die zur Umsetzung nötige Menge Benzoylchlorid zugefügt (0,3 gr — theor.: 0,2657 gr). In der Kälte trat direkt nach dem Zusammenbringen der Reaktionskomponenten keine Veränderung in der Lösung ein. Erst beim gelinden Erwärmen zeigte sich die für die kolloidale Lösung typischen Erscheinungen im durchfallenden und auf-

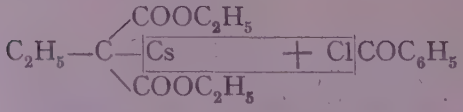
fallenden Licht. Das in Lösung befindliche Organosol konnte durch Aether-Petrolaether als festes Sol dargestellt werden, das in reinem Benzol zum grössten Teil wieder löslich war. Ein geringer Teil war bei der Fällung in den Gelzustand übergegangen. Nachdem die Hauptmasse des Sols einen ganzen Tag gestanden, begann allmählich ohne Zugabe von Petrolaether eine Abscheidung des Caesiumchlorids als Gel. Es wurde nun Aether-Petrolaether zugegeben, um alles Caesiumchlorid auszufällen. Der weisse Niederschlag, der einen Stich ins Graubraune aufwies und vollständig amorph-flockig war, wurde abfiltriert, unter der Filtrierglocke im Wasserstoffstrom gründlich zuerst mit Aether-Petrolaether und dann mit Aether ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. In getrocknetem Zustand war das Gel auch nicht ganz weiss, sondern hatte einen graugrünen Stich, das von etwas adsorbierter organischer Substanz herrührte.

Analyse:

Es ergaben 0,1547 gr Substanz 0,12605 gr AgCl.

Gefunden: 95,594 % CsCl.

Caesiumaethylmalonsäureester und Benzoylchlorid mit 20 vol. proc. Benzollanolin als Schutzkolloid.



Auch dieser Versuch wurde über das Methylat angestellt. Das im Wasserstrom getrocknete Caesiummethylat wurde mit der nötigen Menge Aethylmalonsäureester versetzt, welch letzterer mit dem amorphen

festen Methylat eine klare dunkelgelbe Flüssigkeit bildet. Auf Zugabe von 25 ccm 20 vol. proc. Benzollanolin entstand eine etwas trübe Lösung, aus der sich nach zwei Tagen ein geringer Bodensatz abschied. Es wurde nun die aequimolekulare Menge Benzoylchlorid zugegeben (0,3 gr — theoret. 0,2657 gr), der Kolben gut durchgeschüttelt und etwas erwärmt. Die Flüssigkeit wurde zwar etwas heller, aber die Trübung blieb trotzdem bestehen. Was den Niederschlag betrifft, der ja schon vor Zugabe des Benzoylchlorids vorhanden war, so war derselbe eigentümlich irrisierend, ein Zeichen, dass sich der Caesiumaethylmalonsäureester fein krystallinisch aus der Benzollösung ausgeschieden hatte. Erst beim wiederholten gelinden Erwärmen hellte sich das Reaktionsgemisch auf einmal auf. Das Säurechlorid war in Reaktion getreten. Die Lösung wurde im durchfallenden Licht klar und durchsichtig, während sie sich im auffallenden Licht trüb und stark opalescierend erwies. Mit Petrolaether liess sich nur durch Centrifugieren das Caesiumchlorid als festes Organosol abscheiden. Ohne zu zentrifugieren entstand eine weisslich milchige Trübung, die aber so fein war, dass man mit unbewaffnetem Auge keine Ausfällung von amorphen Caesiumchloridpartikelchen konstatieren konnte. Das feste Sol war bis auf einen minimalen Teil in reinem Benzol löslich. Das gelöste Sol hielt sich über einen Tag; erst dann begann allmählich Gelbildung und Ausscheidung von irreversiblem Caesiumchloridgel. Nun wurde das Reaktionsprodukt mit Petrolaether versetzt und das Ganze zum Absetzen des Niederschlages einen Tag bei Seite gestellt. Dadurch trat doch eine solche Vergrösserung des Kornes, wenn man es so nennen

darf, ein, dass Flüssigkeit und Niederschlag durch Abgiessen in der Hauptsache getrennt werden konnten. Der Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht, unter der Glasglocke mit Petrolaether und Aether im Wasserstoffstrom ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und das bräunlich gefärbte amorphe Endprodukt analysiert.

Analyse:

Es ergaben 0,14790 gr Substanz 0,11170 gr AgCl.

Gefunden: 70,382 % CsCl.

Kolloidales Caesiumbromid.

Caesiumacetat und Acetylbromid mit Benzollanolin (20 vol. proc.) als Schutzkolloid.

Nach Herstellung von 1 gr wasserfreien Caesiumacetates aus Caesiumhydroxyd, wurde dieses in 7,5 ccm Aethylalkohol gelöst, 25 ccm 20 vol. procent. Benzollanolin zugegeben und diese hellgelbe Flüssigkeit mit der aequimolekularen Menge Acetylbromid versetzt (0,8 gr). Das letztere war in 4 ccm Benzol gelöst worden. Im Augenblick wo die beiden Reaktionsprodukte aufeinander trafen, fiel fast alles Caesiumbromid als feinflockiges, weisses, unlösliches Gel aus. Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde versucht, aus der überstehenden klaren Flüssigkeit mit Hilfe von Petrolaether eventuell vorhandenes Sol zu fällen. Die klare Benzollösung wurde abgegossen, der Petrolaether zugegeben und da zeigte die Flüssigkeit auch eine Trübung, die sich nach Verlauf von 4 Stunden als winziger Bodensatz unten im Kolben absetzte. Er liess sich in reinem Benzol wieder klar lösen und konnte mit Silbernitrat als Caesiumbromid

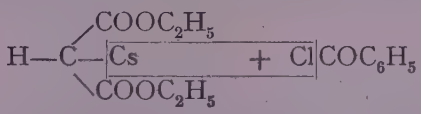
identifiziert werden. Es war also tatsächlich Solbildung eingetreten, aber die Menge des Sols so gering, dass eine quantitative Bestimmung des letzteren nicht möglich war. Es wurde nur das Gel analysiert, das, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, ein amorphes, zerreibliches, grünlich weisses Pulver darstellte. Einige Minuten der Leuftfeuchtigkeit ausgesetzt, verwandelte sich das Gel in eine Flüssigkeit.

Analyse:

Es ergaben 0,7260 gr Substanz 0,5268 gr AgBr.

Gefunden: 82,18% CsBr.

Caesiummalonsäureester mit Benzoylbromid und 20 vol. procent. Benzollanolin als Schutzkolloid.



Bei diesem Versuch kamen wieder 0,25 gr Caesiummetall, das zu Methylat verarbeit wurde in Anwendung. Das im Wasserstoffstrom getrocknete Produkt wurde mit der aequimolekularen Menge Malonsäureester versetzt (0,575 gr), gelinde erwärmt und dem als dunkelgelbes Oel resultierenden Caesiummalonsäureester 25 ccm einer 20 vol. proc. Benzollanolinlösung beigegeben. Die Lösung war anfangs auch wieder etwas trübe und nach 2 Tagen ruhigen Stehens hatte sich ein geringer Bodensatz von ausgeschiedenem Caesiummalonsäureester gebildet. Es wurde nun die zur Umsetzung nötige Menge Benzoylbromid zugegeben (0,3482 gr). Dadurch, dass beim Eintröpfeln des Säurebromids die Flüssigkeit nicht geschüttelt worden, konnte sich dasselbe nicht sofort mit der Flüssigkeit vermischen, sondern blieb, wenn

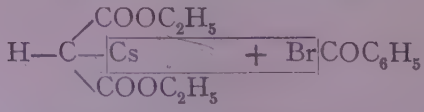
auch nur ganz kurze Zeit, in concentrierter Form auf dem Boden des Kolbens. Diese Zeit genügte, um an den Stellen, wo die Tropfen einfielen, eine Abscheidung von Caesiumbromid hervorzurufen. Die Lösung selbst wurde beim gelinden Erwärmen zwar etwas aufgehellt, aber eine in der Durchsicht blanke Lösung erhielt ich nicht. Dass sich auch CsBr-Sol gebildet hatte, konnte ich in einer Probe durch Fällung mit Petrolaether und durch die eingetretene Umsetzung der ausgewaschenen Fällung mit Silbernitrat nachweisen. So haltbar, wie das Chlorid war aber das hergestellte Caesiumbromid-Sol nicht. Nach ungefähr 20 Minuten begann die Gelbildung in Form von weissen amorphen Flocken von Caesiumbromid. Um die begonnene Ausscheidung zu beschleunigen und quantitativ zu machen, wurde Petrolaether zugegeben, der Niederschlag unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom mit Petrolaether und Aether gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Das in vacuo getrocknete Gel war von hellbrauner Farbe, leicht zerreiblich und ebenso wie die vorher gegangenen Caesiumchloridkolloide vollkommen amorph.

Analyse:

Es ergaben 0,19270 gr Substanz 0,15075 gr AgBr.

Gefunden: 88,60% CsBr.

Caesiummalonsäureester und Benzoylbromid mit 30% Benzolcolophonium als Schutzkolloid.



Auch bei diesem Versuch ging ich vom metallischen Caesium aus. 0,25 gr wurden in Caesium-

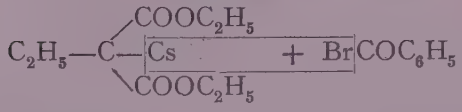
methylat verwandelt und dieses im Wasserstoffstrom getrocknete Salz mit der zur Umsetzung nötigen Menge Malonsäureester behandelt (0,575 gr). Bei gelindem Erwärmen resultierte der Caesiummalonsäureester in Form einer klaren dunkelgelben Flüssigkeit, die sich mit 30 ccm 30% Benzolcolophonium klar mischte. Nach Zugabe der aequimolekularen Menge Benzoylbromid (0,3482 gr) war in der Kälte keine Reaktion zu bemerken. Nach gelindem Erwärmen aber trat in den Reaktionsgemisch Klärung und das typische Verhalten der Kolloidlösung im auffallenden und durchfallenden Licht zu Tage. Mit Petrolaether und Aether, zu gleichen Teilen, konnte jetzt das Caesiumbromid als festes reversibles Organosol ausgefällt werden, welch letzteres dann in reinem Benzol zum grössten Teil wieder löslich war. Aus der Hauptmasse der Reaktionsflüssigkeit begann nach Verlauf von 20 Minuten eine Gelabscheidung, die rapid zunahm. Nach weiteren 15 Minuten war ohne Fällungsmittel alles Caesium in Form des Bromidgels quantitativ ausgefallen. Der Niederschlag wurde aufs Filter gebracht, unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom mit Aether-Petrolaether und dann mit Aether gründlich gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Infolge des geringen Gehaltes an organischer Adsorptionssubstanz war dieses amorphe Gel in staubtrockenem Zustand vollkommen weiss und löste sich klar in Wasser.

Analyse:

Es ergaben 0,29960 gr Substanz 0,26350 gr AgBr.

Gefunden: 99,61% CsBr.

Caesiumaethylmalonsäureester und Benzoylbromid mit 20% Benzollanolin als Schutzkolloid.



Als Ausgangsmaterial für diesen Versucch dienten wieder 0,25 gr Caesiummetall. Das im Wasserstoffstrom getrocknete Methylat gab mit der aequimolekularen Menge Aethylmalonsäureester nach gelindem Erwärmen eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die sich in 30 ccm Benzolcolophonium ohne jede Schwierigkeit klar löste. Dieser Lösung wurde die zur Umsetzung berechnete Menge Benzoylbromid beigegeben. Dadurch, dass bei Hinzugabe des Säurechlorids die Flüssigkelt in steter Bewegung gehalten wurde, war diesmal keine Ausscheidung von Caesiumbromidgel nach Zugabe des Benzoylbromids zu bemerken. Das kolloidale Salz bildete sich erst nach gelindem Erwärmen des ganzen Reaktionsgemisches. Nach erfolgter Umsetzung war die Flüssigkeit im durchfallenden Licht wieder vollkommen klar, im auffallenden stark opaleszierend. Die Bildung von Caesiumbromid konnte mit Silbernitrat nachgewiesen werden. Etwas Eigentümliches aber zeigte sich bei dem Versuche, das reversible Organosol aus dem gelösten in den festen Zustand überzuführen. Obwohl die Anwesenheit des Sols nachgewiesen worden, konnte dasselbe durch das bisherige Fällungsmittel — gleiche Teile Aether und Petrolaether — nicht ausgefällt werden, wenigstens nicht bei dem frischgebildeten Caesiumhalogenid. Lange hielt sich nämlich das Sol nicht. Nach einigen Stunden setzte eine Trübung ein durch Bildung von

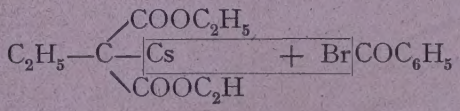
Gel. Es wurde nun eine Mischung aus Petrolaether und Aether beigegeben, um die Fällung des Caesiumbromids zu beschleunigen und vollständiger zu machen. Bis zum nächsten Tage hatte sich dann auch alles Caesiumbromid am Boden des Kolbens als gelblichweisser Niederschlag abgeschieden. Dieser wurde aufs Filter gebracht, im Wasserstoffstrom unter der Glasglocke mit Aether-Petrolaether und zuletzt mit Aether gründlich ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Trocken besass das Gel eine hellgrüne Farbe und hinterliess beim Lösen in salpetersäurehaltigem Wasser einen deutlichen Rückstand der aus organischer Substanz bestand.

Analyse:

Es ergaben 0,1834 gr Substanz 0,12885 gr AgBr

Gefunden: 81,42 % CsBr.

Caesiumaethylmalonsäureester und Benzoylbromid mit 20 % Benzollanolin als Schutzkolloid.



Nach Herstellung des Caesiummethylates aus 0,25 gr Caesiummetall und Methylalkohol wurde das im Wasserstrom getrocknete Salz mit der zur Umsetzung nötigen Menge Aethylmalonsäureester zusammengebracht und gelinde erwärmt. Es entstand wieder eine klare Flüssigkeit, die sich in 25 ccm 20 vol. proc. Benzollanolin zu einer schwach trüben Flüssigkeit löste. Nach Verlauf von etwa zwei Tagen hatte sich die Trübung behoben, aber dafür hatte sich durch das ruhige Stehen ein äusserst feiner Niederschlag von krystallinischem Caesiumaethylmalonsäureester

gebildet. Es wurde nun die aequimolekulare Menge Benzoylbromid zugegeben (0,3482 gr) und, da in der Kälte keine merkliche Umsetzung erfolgte, gelinde erwärmt. Die Trübung nahm beim Erwärmen zusehends ab, bis sich zuletzt in der Durchsicht eine vollkommen klare Lösung gebildet. Im auffallenden Lichte war wieder die der Kolloidlösung typische Opalescenz zu konstatieren. Auch in dieser kolloidalen Lösung liess sich mit Petrolaether so ohne weiteres keine Fällung erzielen, obwohl das gebildete Halogenid ganz deutlich mit Silbernitrat nachgewiesen werden konnte. Das Organosol war also wieder nicht einmal mit Petrolaether ausfällbar. Nach einiger Zeit allerdings (3 Stunden) begann in der Lösung die Gelbildung. Es wurde nun doch Petrolaether zugegeben, um die Ausfällung zu beschleunigen. Bis zum andern Tag war dann auch alles Caesiumsalz ausgefallen in Form eines weissen, amorphen, flockigen Pulvers. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, unter der Glasglocke im Wasserstoffstrom gründlich mit Petrolaether gewaschen, dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und das amorphe, weisse, leicht zerreibliche Gel analysiert.

Analyse:

Es ergaben 0,306 gr Substanz 0,2495 gr AgBr.

Gefunden: 92,314% CsBr.

Sämtliche Analysen wurden mit Kontrollanalysen ausgeführt, um jede Irrung zu vermeiden und zwar in folgender Weise: War zum Beispiel 0,2 gr Substanz vorhanden, so wurde diese für die Halogenbestimmungen in 100 ccm salpetersäurehaltigem Wasser gelöst, das Ganze in zwei Teile geteilt, in beiden Portionen die Halogenbestimmung gemacht und dann auf 100 ccm die Berechnung ausgeführt.

Vorliegende Arbeit wurde von mir in der Zeit vom Sommersemester 1909 bis Mitte des Sommersemesters 1910 im Universitätslaboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. C. Paal, der mir die Anregung zu dieser Arbeit gab, und mir mit seinem Rat in bereitwilligster und liebenswürdigster Weise zur Seite stand, hiemit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit ist geboren am 4. September 1881 zu München als Sohn des im Jahre 1903 verstorbenen Privatiers Johann Pröls und seiner im Jahre 1908 verstorbenen Ehefrau Pauline Pröls geb. Heess. Nachdem er sich 1899 den Apothekerberuf gewidmet, bestand er im Frühjahr des Jahres 1907 sein pharmazeutisches Staatsexamen, im April 1908 das chemische Verbandsexamen, im Sommer des Jahres 1909 das Gymnasialabsolutorium zu Baden-Baden und im Sommer 1910 das Staatsexamen als Nahrungsmittelchemiker.